

# Beiträge zur Chemie der Tonminerale

Kun-Chul Shin

1901



Digitized by the Internet Archive  
in 2026





Beiträge zur Chemie der Tonminerale

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung des Doktorgrades

des

Fachbereichs Chemie und Pharmazie

der

Ludwig-Maximilians-Universität

München

vorgelegt von

Kun-Chul Shin

aus

Korea

München 1981



1. Berichterstatter: Professor Dr. A. Weiss
2. Berichterstatter: Professor Dr. H. P. Boehm

Tag der mündlichen Prüfung: 30.7.1981

Meiner Frau  
und meinen Eltern



Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit von Januar 1977 bis November 1980 am Institut für Anorganische Chemie der Universität München durchgeführt.

Die Arbeit entstand auf Vorschlag und unter Anleitung von Prof. Dr. A. Weiss. Ich möchte meinem Doktorvater an dieser Stelle für die Überlassung eines Arbeitsplatzes sowie für seine stete Unterstützung und die vielen wertvollen Diskussionen sehr herzlich danken.

Besonderen Dank schulde ich auch Herrn Dr. H. O. Becker, der mir sowohl bei wissenschaftlichen als auch bei organisatorischen Problemen, die ich als Ausländer zu bewältigen hatte stets zur Seite stand.

Außerdem danke ich Herrn Dr. M. Kämper sowie allen anderen Mitarbeitern für ihre freundliche Hilfe.

Diese Arbeit wurde durch ein Promotionsstipendium der Friedrich-Ebert-Stiftung ermöglicht.



# Inhaltsverzeichnis

---

|                                                                                                                          | Seite |
|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-------|
| Einleitung                                                                                                               | 1     |
| 1. Inhaltsübersicht                                                                                                      | 1     |
| 2. Problemstellung                                                                                                       |       |
| 3. Einführung in die Chemie der Schichtsilicate                                                                          | 8     |
| A. Zur Kinetik der Intercalationsreaktion                                                                                |       |
| mit Kaolinit als Wirtsgitter                                                                                             | 16    |
| Problemstellung                                                                                                          |       |
| I. Experimentelle Methoden                                                                                               | 20    |
| 1. Aufnahme der Kinetikkurven                                                                                            | 20    |
| 2. Röntgenographische Untersuchungen                                                                                     | 23    |
| 3. Bestimmung des Reaktionsgrades ( $\alpha$ ) und<br>Korrektur des röntgenographischen Reaktions-<br>grades             | 25    |
| II. Experimentelle Befunde                                                                                               | 29    |
| 1. Reaktion von Kaolin mit Dimethylsulfoxid<br>(DMSO)                                                                    | 29    |
| 2. Reaktion von Kaolin und Formamid(FA)                                                                                  | 38    |
| 3. Reaktion von Kaolin und N-Methyformamid<br>(MFA)                                                                      | 41    |
| 4. Versuch zur kinetischen Analyse des<br>Reaktionsverlaufes bei 60 °C                                                   | 45    |
| 5. Temperaturabhängigkeit der Intercalations-<br>reaktion                                                                | 53    |
| 6. Einfluß der Temperatur auf den Zusammenhang<br>zwischen Mischungsverhältnis FA:Kaolin<br>und Reaktionsgeschwindigkeit | 65    |
| 7. Der Einfluß von Wasser auf die Reaktion<br>des Kaolinites mit FA und DMSO                                             | 78    |
| 8. Abschließende Betrachtung                                                                                             | 100   |
| B. Untersuchungen an Tetradecanol- und Alkanthiol-<br>Einlagerungsverbindungen von Montmorilloniten                      | 105   |

|                                                                                                                                                                | Seite |
|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-------|
| Problemstellung                                                                                                                                                |       |
| I. Ausgangssubstanzen, experimentelle Methoden, Untersuchungsverfahren                                                                                         | 106   |
| 1. Ausgangssubstanzen                                                                                                                                          | 106   |
| 1.1 Tonminerale                                                                                                                                                | 106   |
| 1.2 Alkanole und Alkanthiole                                                                                                                                   | 108   |
| 1.3 Sonstige Chemikalien                                                                                                                                       | 109   |
| 2. Darstellung der Einlagerungsverbindungen                                                                                                                    | 109   |
| 2.1 Kationenaustausch                                                                                                                                          | 109   |
| 2.2 Einlagerung von Tetradecanol in Alkali- und Erdalkali-Montmorillonite                                                                                      | 111   |
| 2.3 Darstellung der Alkanthiolkomplexe mit Übergangsmetallen als Zwischenschichtkation (Montmorillonit von Schwaiba)                                           | 114   |
| 3. Charakterisierung der hergestellten Verbindungen                                                                                                            | 116   |
| 3.1 Röntgenographische Charakterisierung                                                                                                                       | 116   |
| 3.2 Gravimetrische Schwefelbestimmung                                                                                                                          | 119   |
| II. Ergebnisse und Diskussion                                                                                                                                  | 120   |
| 1. Einlagerung von Tetradecanol in Montmorillonit von Schwaiba mit Alkali- und Erdalkalitionen als austauschfähigen Kationen                                   | 120   |
| 1.1 Allgemeine Übersicht                                                                                                                                       | 120   |
| 1.2 Niedertemperaturformen ( $\beta$ -Phase)                                                                                                                   | 125   |
| 1.3 Hochtemperaturform ( $\alpha$ -Phase)                                                                                                                      | 142   |
| 1.4 $\beta$ - $\alpha$ Umwandlung                                                                                                                              | 145   |
| 2. Einlagerung von Thiolen                                                                                                                                     | 157   |
| 2.1 Einlagerung von Hexadecanthiol und Tetradecanthiol in Hexadecylammonium-Beidellit von Unterrupsroth                                                        | 157   |
| 2.2 Einlagerung von Thiolen in Alkylammonium-Montmorillonit von Schwaiba mit gleicher Kettenlänge des Kations sowie Einlagerung in Zn-Bentonit "Panther Greek" | 167   |

|                                                                                                                                  | Seite |
|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-------|
| 2.3 Einlagerung von Thiolen in Montmorillonit von Schwaiba mit Übergangsmetallen als Zwischenschichtkation                       | 169   |
| 2.4 Schichtabstände erschöpfend ausgewaschener Produkte                                                                          | 176   |
| 2.5 Chemische Analyse erschöpfend ausgewaschener Produkte                                                                        | 179   |
| 2.6 Temperaturverhalten der Alkanthiolkomplexe                                                                                   | 186   |
| 2.7 Versuche zur Komplexbildung mit Alkanthiol bei Montmorilloniten mit großen quaternären Zwischenschichtkationen               | 193   |
| C. Kolloidchemische Untersuchungen an Kaolin und Montmorillonit                                                                  | 200   |
| Problemstellung                                                                                                                  |       |
| 1. Herstellung der homoionischen Kaolinproben                                                                                    | 202   |
| 2. Charakterisierung der Probe durch Bestimmung der Kationenaustauschfähigkeit                                                   | 202   |
| 3. Einfluß der austauschfähigen Ionen auf die Sedimentation bzw. die durch Sedimentationsanalyse ermittelte Korngrößenverteilung | 207   |
| a. Methode                                                                                                                       | 207   |
| b. Ergebnisse mit Diskussion                                                                                                     | 211   |
| c. Einfluß von Diamin und Triamin                                                                                                | 218   |
| d. Einfluß von Ethylenglykoldiphosphorsäureestern                                                                                | 228   |
| 4. Ausblick auf die Übertragung der Ergebnisse von Kaolinit auf Montmorillonit                                                   | 234   |
| D. Reaktion von Montmorillonit mit Cysteamin                                                                                     | 236   |
| Problemstellung                                                                                                                  |       |
| 1. Ermittlung der Kationenaustauschisotherme                                                                                     | 239   |
| 2. Reaktion des Cysteammonium-Montmorillonits mit Übergangsmetallkationen                                                        | 245   |
| E. Anhänge zu Kapitel B                                                                                                          | 252   |
| Literaturverzeichnis                                                                                                             | 258   |



## Einleitung

### 1. Inhaltsübersicht

In der vorliegenden Arbeit wurden Untersuchungen an Tonmineralien durchgeführt. Dabei wurde einer breiten Fächerung der angeschnittenen Probleme mehr Bedeutung zugemessen als der Vertiefung einzelner Kapitel. Insgesamt wurden die nachfolgenden Kapitel bearbeitet und folgende Ergebnisse erzielt:

#### A. Untersuchungen zur Kinetik der Intercalation in Kaolinit.

1. In Übereinstimmung mit früheren Untersuchungen wurde gefunden, daß die Intercalationsreaktion in den Anfangsstadien im Wesentlichen durch die Keimbildungsreaktion bestimmt wird.
2. Die Reaktion von Kaolinit mit Dimethylsulfoxid, Formamid und Methylformamid ist sehr stark abhängig vom Wassergehalt im System. In allen Fällen geht die Reaktionsgeschwindigkeit mit steigendem Wassergehalt über ein deutlich ausgeprägtes Maximum.
3. Für die Einlagerung von Dimethylsulfoxid liegt das Maximum der Reaktionsgeschwindigkeit bei einem Wassergehalt von 13,3 Gew.-%. Dies entspricht einem Molverhältnis Dimethylsulfoxid : Wasser = 3 : 2.
4. Bei der Einlagerung von Formamid liegt das Maximum der Reaktionsgeschwindigkeit bei einem Wassergehalt von 16,7 Gew.-%, d.h. einem Molverhältnis Formamid : Wasser = 2 : 1. Ein sicherer Nachweis dafür, daß im Schichtzwischenraum auch die entsprechenden wasserhaltigen Assoziate vorliegen, konnte nicht erbracht werden.
5. Die Reaktionsgeschwindigkeit hängt überraschend sehr stark vom Verhältnis Gastkomponente : Kaolinitwirtsgitter ab. Diese Abhängigkeit kann zum Teil auf Wasser zu-

rückgeführt werden, das man mit dem extrem hygroskopischen Kaolinit in das Reaktionssystem einführt. Eine Korrektur für eingeschlepptes Wasser zeigt aber, daß mit Sicherheit ein vom Wassergehalt unabhängiger Einfluß des Mischungsverhältnisses Gastkomponente : Wirtsgitter bleibt.

6. Der Einfluß des Mischungsverhältnisses bleibt auch für verschiedene Reaktionstemperaturen, bei denen die absolute Reaktionsgeschwindigkeit sehr unterschiedlich sein kann, erhalten. Eine Deutung für diese Abhängigkeit vom Mischungsverhältnis ist nicht willkürfrei zu geben. Die vielen eigenen Experimente und die Experimente von H. Orth und G. Mai sprechen dafür, daß die Struktur der Adsorptionsschicht an der äußeren Oberfläche eine wesentliche Rolle spielt. Bei den kleinen Mischungsverhältnissen liegt diese Adsorptionsschicht von maximal 100 Å zwischen der festen Grenzphase Kaolinit und Luft. Bei größeren Mischungsverhältnissen liegt diese Grenzschicht zwischen den kontinuierlichen Phasen Kaolinit und Bulkflüssigkeit der Gastkomponente. In diesen beiden Grenzfällen könnte die Struktur der Adsorptionsschicht unterschiedlich und damit ihr Einfluß auf die Reaktionsgeschwindigkeit, insbesondere auf die Keimbildungsreaktion, unterschiedlich sein.
7. Bei dem Versuch, die Messungen quantitativ auszuwerten, ergeben sich folgende Ergebnisse
  - a. das Anfangsstandium der Reaktion verläuft kinetisch als Phasengrenzreaktion. Die Aktivierungsenergie ist vom Mischungsverhältnis abhängig. Sie beträgt für das kleinste Mischungsverhältnis Reaktant : Wirtsgitter 28,6 kJ/Mol, für das größte 77 kJ/Mol und bleibt bei dem großen Überangebot schließlich konstant.
  - b. bei höheren Reaktionsgraden läßt sich die Kinetik durch eine 2-dimensionale Diffusion beschreiben. Die Aktivierungsenergie dafür ist vom Mischungsverhältnis unabhängig; sie beträgt ca. 48 kJ/Mol.

## B. Untersuchung an Tetradecanol- und Alkanthiol-Einlagerungsverbindungen von Montmorillonit

8. Die Tetradecanolkomplexe von Alkali- und Erdalkali-Montmorilloniten (Li, Na, K, Mg, Ca, Sr, Ba; Montmorillonit von Schwaiba) haben eine ähnliche Struktur wie die von Brunner (1977) näher untersuchten Alkanolkomplexe mit Übergangsmetallionen als Zwischenschichtkationen: Die Tetradecanolkomplexe sind als senkrecht stehende Doppelschicht eingebaut. Experimentelle und theoretische Schichtabstände liegen bei 51 Å. Wasserinseln im Schichtzwischenraum stören diese Struktur; sie stauchen einzelne Doppelschichtblöcke um ca. 1,5 Å durch Einbau einer Kink.

Wie bei den früher untersuchten Alkanolkomplexen existieren  $\beta_1$ - und  $\alpha$ -Phasen. Im Bereich der Tieftemperaturphasen ( $\beta$ -Phasen) gibt es mit steigender Temperatur nur wenige diskrete Schichtabstandserniedrigungen ( $\beta_1$ -Phasen). Bei der Umwandlung zur Hochtemperaturform ( $\alpha$ -Phase) wird der Schichtabstand um ca. 10 Å erniedrigt. Die Umwandlung ist reversibel, weist jedoch häufig eine ausgeprägte Hysterese auf.

Die  $\beta$ - $\alpha$ -Umwandlungstemperatur liegt um ca. 20 °C über dem Schmelzpunkt des reinen Tetradecanols; sie steigt leicht mit der Größe des Kations an. Zur Deutung wird ein Modell vorgeschlagen, in dem das Metallion als Störstelle wirkt. Lage und Gang der Umwandlungstemperaturen werden theoretisch diskutiert.

9. Versuche, in Analogie zu den Alkanolkomplexen auch Thiolkomplexe (Zwischenschichtkationen =  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ;  $\text{n-C}_x\text{H}_{2x+1}\text{NH}_3^+$  mit  $x = 10, 12, 14, 16, 18$ ;  $\text{n-C}_x\text{H}_{2x+1}\text{SH}$ ,  $x = 10, 12, 14, 16, 18$ ) herzustellen, führten nicht zu einheitlichen Ergebnissen.
  - a. In keinem Fall gelang der Einbau von Thiol-Bilayerschichten mit senkrecht oder steil stehenden Alkylketten.

- b. Komplexe mit senkrecht stehenden Thiol-Monoschichten wurden in folgenden Fällen erhalten:

| Ausgangssprobe                                    | Anzahl der C-Atome in der Alkylkette des n-Alkanthiols | Struktur des Komplexes: Einbau als Monoschicht |
|---------------------------------------------------|--------------------------------------------------------|------------------------------------------------|
| -----                                             |                                                        |                                                |
| $C_{16}H_{33}NH_3$ -Beidellit<br>v. Unterrupsroth | 14, 16                                                 | sicher                                         |
| M-Mont. v. Schwaiba                               | 12, 14, 16, 18                                         | wahrscheinlich                                 |

- c. In mehreren Fällen wurden Hinweise darauf erhalten, daß Thiolmoleküle in Form von Einfach- oder Doppelschichten mit flach liegenden Alkylketten eingebaut werden:

| Ausgangssprobe                                                | Anzahl der C-Atome in der Alkylkette des n-Alkanthiols |
|---------------------------------------------------------------|--------------------------------------------------------|
| -----                                                         |                                                        |
| $C_nH_{2n+1}NH_3$ -Montm. v. Schwaiba, n = 10, 12, 14, 16, 18 | 10, 12, 14, 16, 18                                     |
| Zn-Bentonit "Panther Greek" (Hexanolphase)                    | 12, 14, 16                                             |

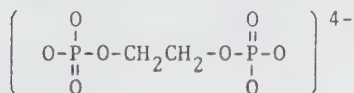
Als Ursachen für die unterschiedliche Komplexbildung mit Alkanolen und Alkanthiolen sind zu nennen

1. kinetische Hemmungen
2. geringe Wechselwirkung der SH-Gruppen mit der Silicatschicht
3. intensive Wechselwirkung der Alkanthiole mit dem Zwischenschichtkationen unter Mercaptidbildung.

Chemische Analysen ausgewaschener Präparate (Zn-Mont. v. Schwaiba;  $C_n H_{2n+1} SH$   $n = 8, 10, 12, 14, 16, 18$ ) ergaben übereinstimmend 67 mmol Alkanthiol pro  $Si_4 O_{10}$ -Einheit. Da auf Grund der Schichtabstände nur flach liegende Monoschichten vorliegen können, ist als Konkurrenzreaktion zur Komplexbildung eine partielle Zersetzung zu H-Montmorillonit und externem  $Zn(SR)_2$  nicht auszuschließen.

### C. Kolloidchemische Untersuchungen an Kaolin und Montmorillonit

11. Im Rahmen von kolloidchemischen Untersuchungen an Kaolinit suspensionsen wurde geprüft, wie sich die austauschfähigen Kationen in der Sedimentationsanalyse auf die scheinbare Korngrößenverteilung auswirken. Es konnte gezeigt werden, daß sich der elektroviskose Effekt, welcher durch die diffuse Ionen-Doppelschicht bewirkt wird, sehr stark auswirkt.
12. Mit 2-wertigen austauschfähigen Kationen tendieren die Systeme zur Flockung. Die Tendenz zur Flockung wird verstärkt, wenn man 2-wertige Kationen verwendet, bei denen die beiden positiven Ladungen räumlich voneinander getrennt sind, z.B. Ethylendiammoniumionen. Besonders ausgeprägt ist diese Wirkung, wenn man N,N,N',N'-Tetramethyl-1,2-diammoniumionen einsetzt.
13. Flockung und Rheologie von Kaolinit suspensionsen werden stark beeinflusst von Flächen-Kanten-Wechselwirkungen, weil die äußere Si-O-Basisfläche negativ, die Prismenflächen dagegen positiv geladen sind. Dadurch kann Heterokoagulation eintreten. Es konnte gezeigt werden, daß die Heterokoagulation besonders wirkungsvoll durch Zusatz von Dianionen des Typs



verhindert werden kann. Die polyvalenten Anionen werden mehr oder weniger äquimolar und nicht äquivalent ausgetauscht. Dadurch werden die Prismenflächen umgeladen und Heterokoagulationseffekte verhindert.

14. Bei längerem Stehen tritt mit den polyvalenten Anionen eine Präfflockung auf. In den Sedimenten erscheinen scharfe Zonen, innerhalb derer man eine Gerüstbildung annehmen muß.
15. Orientierende Versuche über das Fließverhalten von Na-Montmorillonit-Suspensionen haben gezeigt, daß Kohlensäure aus der Atmosphäre die Viskositäten drastisch verändert. Offensichtlich führt  $\text{CO}_2$ -Aufnahme und die dadurch entstehende Kohlensäure in der Lösung zu einer Kationenaustauschreaktion  $\text{Na}^+$  gegen  $\text{H}_3\text{O}^+$ : dieser Austausch bewirkt eine Viskositätssteigerung. Da keine Meß-Apparatur zur Verfügung stand, in der  $\text{CO}_2$  sicher ausgeschlossen werden konnte, wurden diese Messungen nicht weitergeführt.

In Veröffentlichungen anderer Arbeitskreise ist dieser Effekt überhaupt nicht erkannt worden.

#### D. Reaktion von Montmorillonit mit Cysteamin

16. Aus Kationenaustauschisothermen mit Cysteammoniumionen hat sich gezeigt, daß diese Ionen relativ gut an Montmorillonit gebunden werden. Die Eintauchisothermen entsprechen typischen Isothermen für organische Kationen mit kleinem Äquivalentgewicht. Überraschend findet man bei der Bestimmung der vom Montmorillonit aufgenommenen Menge aus der Analyse der Gleichgewichtslösung wesentlich größere Werte als aus der Analyse der ausgewaschenen Bodenkörper. Dies zeigt, daß außer den Kationen auch freies Cysteamin in den Schichtzwischenraum aufgenommen wird. Das freie Amin läßt sich durch Wasser leicht auswaschen.

17. Die im Schichtzwischenraum gebundenen Cysteammoniumionen können über ihre SH-Gruppe zusätzlich Metallionen binden. Es wurden Komplexe mit den Übergangsmetallionen  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$  hergestellt und analytisch charakterisiert. Das Reaktionsverhalten ist kompliziert, weil in Konkurrenz zur Komplexbildung auch ein Kationenaustausch  $\text{M}^{2+}$  gegen  $\text{HSCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_3^+$  erfolgen kann.

## 2. Problemstellung

In der vorliegenden Arbeit sollten einige aktuelle Probleme aus der Chemie der Tonminerale bearbeitet werden.

Das erste dieser Probleme betrifft das Schichtsilicat Kaolinit, welches mit einer Reihe von Neutralkomplexen reagiert. In den bisher veröffentlichten Daten zum Mechanismus und zur Kinetik der Intercalationsreaktion zeigen sich einige unerwartete Besonderheiten, vor allem in der Abhängigkeit von der Teilchengröße und in der Abhängigkeit vom Verhältnis Kaolinit-wirtsgitter zu reaktiver Gastkomponente.

Dieses zuletzt genannte Problem könnte von allgemeiner naturwissenschaftlicher Bedeutung sein. Es wurde daher hier näher studiert. Eine genauere Problembeschreibung findet sich zu Beginn des Kapitels über diesen Teil der Arbeit.

Ein zweites Problem betrifft Alkanolkomplexe von Montmorilloniten. Hier ist der Einfluß der Zwischenschichtkationen auf die Komplexeigenschaften nur in groben Zügen geklärt. Es sollte versucht werden, weiteres experimentelles Material zu erarbeiten. Gleichzeitig sollte überprüft werden, ob Alkanthiole den Alkanolkomplexen analoge Einlagerungsverbindungen bilden oder ob der Unterschied in der Polari-

tät der OH- und SH-Gruppe zu völlig unterschiedlichen Einlagerungsreaktionen führt. Die Versuche hierzu sind im zweiten Abschnitt dieser Arbeit beschrieben.

Ein weiteres Kapitel betrifft die Reaktion von Montmorillonit mit Cysteammoniumionen und die Komplexbildung des Cysteammonium-Montmorillonits mit Übergangsmetallkationen. Wie in der Einführung zu diesem Kapitel näher ausgeführt wird, könnte man sich vorstellen, daß derartige Verbindungen sehr einfache Modelle für die biologisch interessanten "Ferredoxin"-Enzymsysteme sind, was im Zusammenhang mit Theorien zur Entstehung des Lebens interessant sein könnte.

In einem letzten Kapitel wird versucht, einen Einstieg in ungeklärte Probleme der Rheologie von Tonmineralen zu finden. In diesem Zusammenhang sollte die Auswirkung des elektroviskosen Effekts auf die Sedimentationsanalyse erarbeitet werden. In diesem Zusammenhang sollte auch versucht werden, den Einfluß von Flächen-Kanten-Wechselwirkungen, die im Falle des Kaolinitis einer Heterokoagulation entsprechen, durch Ionenaustauschreaktion mit Ethylen-1,2-diphosphorsäureestersalzen auszuschalten. Versuche die Ergebnisse mit Kaolinit auf Montmorillonit zu übertragen, konnten leider nicht im gewünschten Ausmaß durchgeführt werden, weil sich die Suspensionen als außerordentlich  $\text{CO}_2$ -empfindlich erwiesen und kein Viskosimeter zur Verfügung stand, bei dem  $\text{CO}_2$  100 %ig auszuschließen war. Grundgedanke der Überlegungen, nach denen derartige Versuche zunächst durchgeführt werden sollten, war der Versuch, die Kinetik der Gerüstbildung bei der thixotropen Erstarrung und die Festigkeit der Gerüste nach der Erstarrung zu erfassen.

### 3. Einführung in die Chemie der Schichtsilicate

Von den in ihrer Struktur sehr vielseitigen Schichtsilicaten wurden in der vorliegenden Arbeit nur typische Tonminerale untersucht. Diese lassen sich nach Struktur und Eigenschaften in drei große Gruppen einteilen (A. Weiss, 1966):

1. Tonminerale vom Strukturtyp des Kaolinit
2. Glimmerartige Schichtsilicate
3. Tonminerale vom Chlorittyp

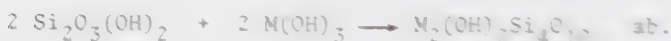
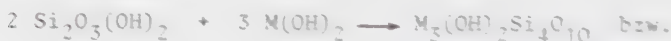
Ihnen allen liegt das gleiche Strukturprinzip hinsichtlich des Si-O-Verbandes zugrunde. Die Siliciumatome sind innerhalb der einzelnen Schichten tetraedrisch von vier Sauerstoffatomen umgeben. Drei dieser Sauerstoffatome gehören gleichzeitig jeweils zu benachbarten Tetraedern. So bilden sich zweidimensional unendliche Tetraederschichten mit der stöchiometrischen Zusammensetzung  $\text{Si}_2\text{O}_5^{2-}$ . Die vierten, nicht an einer Si-O-Si-Bindung beteiligten Sauerstoffatome stehen alle nach der gleichen Seite aus der Schicht heraus. Dies führt dazu, daß derartige Anionenschichten für sich allein unbeständig sind. Sie werden erst durch Kondensation der herausstehenden Si-OH-Gruppen mit  $\text{M}(\text{O},\text{OH})$ -Schichten stabilisiert; in diesen sind die M-Atome oktaedrisch umgeben. Die verschiedenen Typen von Schichtsilicaten unterscheiden sich durch die Art und Verknüpfung mit den  $\text{M}(\text{O},\text{OH})$ -Schichten.

|                                    |                            |      |                                     |                            |
|------------------------------------|----------------------------|------|-------------------------------------|----------------------------|
| $\text{Al}_4(\text{OH})_8$         | $\text{Si}_4\text{O}_{10}$ | bzw. | $\text{Mg}_6(\text{OH})_8$          | $\text{Si}_4\text{O}_{10}$ |
| oktaedr.<br>Verband;<br>dioktaedr. | tetraedr.<br>Verband       |      | oktaedr.<br>Verband;<br>trioktaedr. | tetraedr.<br>Verband       |

Bei den glimmerartigen Schichtsilicaten ist eine Oktaederschicht mit zwei  $\text{Si}_2\text{O}_5$ -Tetraederschichten kondensiert. In den Chloritgruppen schließlich liegt das gleiche Kondensationsprinzip wie in der Glimmergruppe vor. Die einzelnen Glimmerschichten sind aber durch eine  $\text{M}^{2+}(\text{OH})_2$  bzw.  $\text{M}^{3+}(\text{OH})_3$ -Schicht voneinander getrennt.

In einer Reihe von Schichtsilicaten folgen Schichten mit unterschiedlichen Kondensationsprinzip von tetraedrischen und oktaedrischen Schichten regelmäßig oder statistisch aufeinander. Diese Schichtsilicate faßt man als eigene Gruppe "Schichtsilicate mit Artenfehlordnung" oder "Mixed-Layer-Silicate" zusammen.

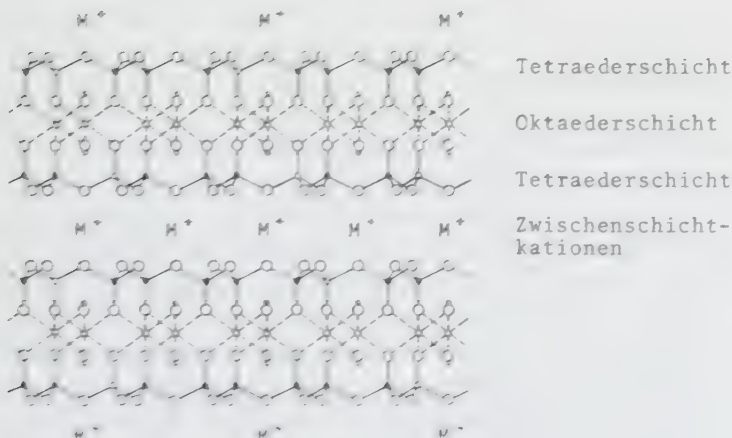
In der vorliegenden Arbeit wurden ausschließlich Silicate aus der Gruppe der glimmerartigen Schichtsilicate verwendet. Formal leiten sich diese von den Reaktionen einer Dikieselsäure  $\text{H}_2\text{Si}_2\text{O}_5$  nach



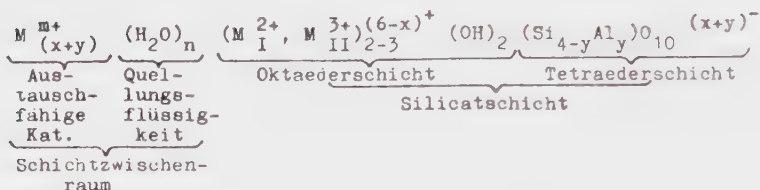
Zum Ladungsausgleich müssen in der oktaedrischen Schicht pro  $\text{Si}_4\text{O}_{10}$ -Einheit 6 positive Ladungen bereitgestellt werden, d.h. entweder zwei dreiwertige oder drei zweiwertige Kationen. Von Sambar stehen pro  $\text{Si}_4\text{O}_{10}$ -Einheit zwei oktaedrische Plätze zur Verfügung. Mit  $\text{M}^{3+}$ -Kationen müssen diese vollständig besetzt sein, und man spricht von voll-oktaedrischen glimmerartigen Schichtsilicaten. Mit  $\text{M}^{2+}$ -Kationen werden nur zwei Drittel der Oktaederlücken besetzt. In diesem Falle spricht man von dicktaedrischen Schichtsilicaten. Formal sind alle möglichen Übergänge denkbar. Experimentell gelingt die Kennzeichnung solcher Übergänge allerdings nur wenig befriedigend. Die mit der Besetzung des letzten Drittels der oktaedrischen Lücken

verbundene Aufweitung des Gitters läßt nur die Endglieder einer solchen Übergangsreihe zuverlässig erkennen.

Die auf die beschriebene Art gebildeten Schichten sind elektrisch neutral. Im triektaedrischen Fall mit  $Mg^{2+}$  als oktaedrischem Kation liegt das Silicat Talk, im dioktaedrischen Fall mit  $Al^{3+}$  als  $M^{3+}$  das Mineral Pyrophyllit vor. Der elektrisch neutrale Verband ist allerdings ein Sonderfall. Durch isomorphe Substitution können negative Ladungen erzeugt werden, z.B. durch den Ersatz von dreiwertigen Kationen auf Oktaederplätzen durch zweiwertige oder von Silicium auf Tetraederplätzen durch Aluminium oder ein anderes dreiwertiges Kation geeigneter Größe. Die dadurch in den einzelnen Schichten bedingte negative Überschußladung muß durch eine äquivalente Menge Kationen im Schichtzwischenraum ausgeglichen werden. Für ein Beispiel ist die Struktur eines dioktaedrischen glimmerartigen Schichtsilicats schematisch dargestellt



Die kristallchemische Formel der glimmerartigen Schichtsilicate kann diesem Aufbau entsprechend allgemein formuliert werden als



Solange die Schichtladung  $(x+y) < 0,7$  ist, stehen pro Zwischenschichtkation etwa  $34 \text{ \AA}^2$  Schichtfläche zur Verfügung. Die Kationen können sich daher solvatisieren. Als Folge der Solvation kann sich der Schichtabstand entsprechend der Größe und Molekülgestalt sowie der Menge der Solvatmoleküle (Quellungsflüssigkeit) mehr oder weniger stark erhöhen. Durch eine Erniedrigung des Dampfdruckes können die Solvatmoleküle wieder reversibel unter entsprechender Abstandsverringering entfernt werden. In Sonderfällen kann die Solvation der Schichten und der Zwischenschichtkationen zur Ausbildung diffuser Ionendoppelschichten und damit zur elektrostatischen Abstoßung benachbarter Schichten führen. Auf diese Weise können sich die Kristalle in einzelne, voneinander isolierte und voneinander unabhängige Schichten aufteilen. Dieses Verhalten wurde von U. Hofmann (1930; 1933) als eindimensionale innerkristalline Quellung bezeichnet. Inzwischen hat man viele Schichtengitter mit ähnlichem Verhalten kennengelernt; in den meisten Fällen können in diese allerdings nur zwei Flüssigkeitsschichten reversibel eingebaut werden. Bei einer derart limitierten Aufweitung des Schichtzwischenraumes spricht man heute bevorzugt von Intercalations- oder Schichteinlagerungsverbindungen.

Das Einlagerungsverhalten glimmerartiger Schichtsilicate wird vor allem durch vier Faktoren beeinflusst:

- a) Die Summe  $(x+y)$  von Kationen, die auf Tetraeder- ( $x$ ) und Oktaederplätzen ( $y$ ) substituiert sind und den Schichtverband zu einem negativ geladenen Makroanion machen,
- b) die Wertigkeit  $m$  der austauschfähig gebundenen Kationen,
- c) die Art der oktaedrisch umgebenen Kationen  $M_I$  und  $M_{II}$  innerhalb der Schichten und
- d) das Verhältnis  $x : y$ .

Der Einfluß der Faktoren c) und d) ist im Vergleich zu a) und b) weniger augenfällig. Ist  $x > 0$ ,  $y = 0$  (= Ersatz von dreiwertigen Kationen auf Oktaederplätzen durch zweiwertige), so spricht man von einem montmorillonitischen Ladungstyp, bei  $x = 0$ ,  $y > 0$  (= Substitution von Silicium durch Aluminium oder ein anderes dreiwertiges Kation) von einer beidellitischen Ladungsverteilung. Im ersten Fall kann man sich die negativen Ladungen gleichmäßig über die Schicht verschmiert denken, im zweiten hat man mit streng lokalisierten Ladungen zu arbeiten.

Für montmorillonitische Tonminerale liegt die Größe der Schichtladung pro  $(Si, Al)_4O_{10}$ -Einheit zwischen 0,25 und 0,55. Der entsprechende Bereich bei Vermiculiten ist 0,55 bis 0,7. Die niedriger geladenen Silicate haben überwiegend montmorillonitische Ladungsverteilung. Eine Ladungszunahme  $(x+y)$  begünstigt beidellitische Ladungsverteilung. Dies steht auch im Einklang mit den einfachen Pauling'schen Regeln über die Stabilität von Ionengittern.

Zwischen den parallel liegenden Schichten wirken einerseits anziehende Van der Waals-Kräfte, andererseits elektrostatische Anziehungen, die umso größer sind, je höher die Schichtladung, je höher die Ladung der Zwischenschichtkationen und

gleichmäßiger deren Anordnung in der Mitte zwischen den angrenzenden Silicatanionen ist.

Unterschreitet die Schichtladung einen gewissen kritischen Grenzwert, der bei  $(x+y) = 0,7$  bis  $0,75$  liegt, so kann die Solvatationsenergie der Zwischenschichtkationen die elektrostatische Anziehung überwiegen: die Kristalle können dann Solvatwasser zwischen die Schichten aufnehmen.

Die dann solvatisierten, im Schichtzwischenraum gebundenen Kationen sind innerhalb der Solvathüllen parallel zu den Schichten gut beweglich; dementsprechend lassen sie sich gegen andere Kationen (anorganische und organische) in einer angrenzenden Lösung bei entsprechenden Konzentrationsverhältnissen austauschen.

Als direkte Meßgröße für diesen Kationenaustausch wurde das Kationenaustauschvermögen eingeführt. Die Austauschkapazität (CEC) wird in mval/100 g Silicat angegeben. Bei der experimentellen Bestimmung der Austauschwerte stört die sogenannte "salzfreie Wasserhaut" (= "negative Anionenadsorption"). Dazu kommen Abweichungen von der mittleren Zusammensetzung am Rande der Kristalle. Eine direkte Rückrechnung von der Austauschkapazität auf das Ausmaß des isomorphen Ersatzes innerhalb der Silicatschichten ist daher problematisch, vor allem dann, wenn die spezifische Oberfläche der Proben sehr groß wird. Bei größeren Kristallen können solche zusätzlichen Beiträge der äußeren Oberfläche vernachlässigt werden. In diesem Fall kann man aus der Größe der Elementarzelle, der Zahl der Formeleinheiten pro Zelle und der Schichtladung die für ein einwertiges Kation im Schichtzwischenraum zur Verfügung stehende Fläche ( $\text{\AA}^2/e$ ) errechnen. Diese Fläche bezeichnet man als Äquivalentfläche. Zu ihrer Errechnung wird angenommen, daß alle Zwischenschichtkationen in einer Ebene angeordnet sind. So erhält man z. B. für Muskovit ( $a = 5,208 \text{ \AA}$ ,  $b = 8,995 \text{ \AA}$ , Grundflä-

che der Elementarzelle =  $46,85 \text{ \AA}^2$ , Zahl der Formeleinheiten = 2, Zahl der Zwischenschichtkationen = 2) als Äquivalentfläche:

$$\frac{a \cdot b}{2} \left[ \frac{\text{\AA}^2}{e} \right] = 23,42 \left[ \frac{\text{\AA}^2}{e} \right]$$

Außer Wasser sind viele andere polare organische Verbindungen zur Solvatation der Schicht und der Zwischenschichtkationen befähigt, so daß eine Vielzahl verschiedener Einlagerungsverbindungen möglich wird. Bei ihrer Bildung bleiben die Silicatschichten unverändert. Der Abstand zwischen den Schichten erhöht sich jedoch je nach Größe und Orientierung der eingelagerten Moleküle. Diese lassen sich durch andere polare organische Moleküle verdrängen. Behandelt man z. B. einen Montmorillonit, dessen Zwischenschichtkationen in hydratisierter Form vorliegen, mit Methanol oder Äthanol, so werden bei eintsprechend hoher Konzentration des Alkohols die Wassermoleküle verdrängt, und es entstehen Alkanolkomplexe.

Die anorganischen Zwischenschichtkationen lassen sich auch gegen organische Kationen austauschen. Die Einführung organischer Kationen zwischen die Schichten ist von großer Bedeutung: Größe und Gestalt der Kationen sind bei nahe beliebig veränderbar und den jeweiligen Anforderungen anzupassen.

Durch die Einführung organischer Zwischenschichtkationen wird die Aufnahme polarer organischer Verbindungen (z.B. n-Alkylamine, n-Alkanole, Ketone, Nitrile, Aromaten etc. erleichtert.

(Lit: G. Brown, 1971; W. Eitel, 1965; R. E. Grim 1962; K. Jasmund 1955; A. F. Wells; P. Brunner 1977)

## A Zur Kinetik von Intercalationsreaktionen mit Koalinit als Wirtsgitter

### Problemstellung

In Zusammenhang mit früheren Untersuchungen über die Kinetik von Intercalationsreaktionen hat sich gezeigt, daß die Anfangsreaktionen im Wesentlichen durch eine Phasengrenzreaktion bzw. eine Keimbildungsreaktion bestimmt wird. Mathematisch läßt sich dieser Zusammenhang nach einer von Avrami (1939, 1949, 1941) angegebenen Beziehung beschreiben, die für den Fall eines zweidimensionalen Kristalls  $k \cdot t = \sqrt{-\ln(1-\alpha)}$  lautet. Detaillierte Untersuchungen haben aber gezeigt, daß bei der Intercalation zusätzlich besondere Effekte auftreten. So ist zum Beispiel die Frage noch immer offen, ob die Reaktionskurve einen kontinuierlichen oder einen stufenweisen Verlauf hat (vgl. Dissertation H. Orth, 1970). Überraschend ist auch der ungewöhnliche Zusammenhang zwischen Reaktivität und Kristallgröße des Kaolinit. Die Reaktionsgeschwindigkeit verläuft mit sinkender Teilchengröße über ein Maximum. Diese Beobachtung hat zu der Annahme geführt, daß für größere und kleinere Teilchen unterschiedliche Reaktionsmechanismen diskutiert werden müssen. Bei großen Kristallen setzt die Reaktion um den ganzen Kristallumfang hinweg ein und die Reaktionsfront schreitet dann ringartig ins Kristallinnere fort. Bei sehr kleinen Kristallen wurde nachgewiesen, daß die Reaktion nur von einer Seite her beginnt und als gerade Reaktionsfront fortschreitet (G. Mai, 1969; H. Orth, 1970).

Kleine Kristalle sind im Allgemeinen mit weniger Gitterfehlern behaftet als größere Kristalle. Brindley (1947) hatte daher angenommen, daß der Teilchengrößeneffekt

mit der Fehlordnung der Kristalle zusammenhängt. Diese Annahme konnte jedoch widerlegt werden durch Untersuchung von Präparaten mit unterschiedlicher Fehlordnung. Überraschend hat sich gezeigt, daß die Reaktionsgeschwindigkeit um so größer ist, je geringer die Fehlordnung ist. Dies hängt wahrscheinlich mit der elastischen Verformung der Kaolinitischen bei der Einlagerung zusammen.

Bei der Einlagerung müssen an der Reaktionsfront in der sogenannten Keilzone die Schichten der Kristalle elastisch deformiert werden. Diese elastische Deformation kann sich über stärkere Gitterbaufehler hinweg nicht fortsetzen. Der Kristall wird an dieser Stelle bevorzugt reißen, und es muß eine neue Keimbildung einsetzen. \*)

Mit diesem Bild wird verständlich, daß weniger fehlgeordnete, also idealere Kristalle, rascher reagieren als stark fehlgeordnete.

Von besonderem Interesse erscheint auch der Zusammenhang zwischen der Reaktionsgeschwindigkeit und dem Verhältnis Gastkomponente:Wirtsgitterkomponente. Bei einer normalen Festkörperreaktion ist die Reaktionsgeschwindigkeit von diesem Verhältnis unabhängig, solange ausreichend Gastkomponente angeboten wird. In mehreren Meßreihen (G. Mai, 1969) wurde jedoch festgestellt, daß die Reaktion um so rascher voranschreitet, je kleiner dieses Verhältnis

---

\*) Führt man die Einlagerungsreaktion unter Bedingungen durch, die eine sehr rasche Reaktion bedingen, reißen die Schichten häufig entlang der Störmlinien bzw. an Orten hoher Konzentration. Auch hier muß nach jedem Riß neue Keimbildung erfolgen.

nis ist. Diese Beobachtung hat präparative Bedeutung. Um rasch größere Mengen einer Kaolinit-Einlagerungsverbindung herzustellen, genügt es, wenn man nur die stöchiometrische Menge der Gastkomponente zusetzt. Dabei bleibt die Reaktionsmischung ein rieselfähiges Pulver, das einfach handzuhaben ist. Trotzdem läuft die Reaktion sehr viel rascher ab als im Falle eines großen Überschusses an Gastkomponente, wo eine breiartige Masse oder eine dünne Suspension vorliegt.

Die Deutung dieser merkwürdigen Abhängigkeit vom Verhältnis der Reaktanten ist nicht einfach. Man könnte darin ein grundsätzliches naturwissenschaftliches Problem sehen: Bei einem geringen Angebot an Gastkomponente wird diese völlig auf der Oberfläche des Kaolinites gespreitet. In diesem gespreiteten Zustand besitzt sie Eigenschaften, die von denen der freien Flüssigkeit verschieden sind. In dem einen Falle bildet der reaktive Teil der Gastkomponente nur eine Grenzphase zwischen der Festkörperoberfläche und Luft. Im anderen Falle wäre sie als Grenzschrift zwischen Festkörperoberfläche und Bulk-Flüssigkeit aufzufassen.

Wenn diese Annahme richtig wäre, könnte man im vorliegenden Falle von starken strukturellen Oberflächenkräften sprechen. Solche strukturellen Oberflächenkräfte werden in neuerer Zeit in Zusammenhang mit der Kolloidstabilität eingehend diskutiert. Sie wurden wiederholt von der Schule Derjaguin postuliert. In jüngster Zeit wurden sie anscheinend auch von Pashley und Kitchner (1979) in Wasserschriften auf Quarzoberflächen nachgewiesen. Die Existenz solcher weitreichender struktureller Kräfte ist aber nicht allgemein akzeptiert. Es könnten andere experimentelle Faktoren eine Rolle spielen, ohne daß solche strukturellen Oberflächenkräfte wirksam werden.

Bei der grundsätzlichen Bedeutung dieses Problems schien es wünschenswert, die Problematik im Rahmen der vorliegenden Arbeit genauer zu untersuchen. Um zu vermeiden, daß durch Adsorption des Lösungsmittels Konzentrationsverschiebungen erfolgen, wurden als Gastkomponenten Verbindungen gewählt, die in reiner Form als Flüssigkeiten eingesetzt werden können. Um den Anschluß an ältere Werte zu gewinnen, wurde einmal Dimethylsulfoxid (DMSO) verwendet. Zum anderen wurde Formamid (FA) und N-Methylformamid (MFA) eingesetzt. Als Kaolinit wurde der Kaolin KIS (Fa. Dorfner) gewählt. Dieser Kaolinit bildet gut ausgebildete, gleichmäßige Kristallplättchen. Die Prismenflächen und die Basisflächen sind glatt. Als Verunreinigungen sind nur geringe Mengen an Quarz und Glimmer mit enthalten, welche die kinetische Untersuchung der Einlagerungsreaktion nicht nennenswert stören. Für die vorgenommene Auswahl spricht auch, daß hier die Anordnung der eingelagerten Moleküle im Schichtzwischenraum durch eindimensionale Fouriersynthesen an Kaolinit-Einkristallen von H. Orth (1970) genau bestimmt wurde.

## I. Experimentelle Methoden

### 1. Aufnahme der Kinetikkurven

Je 2,000 g des bei 60 °C getrockneten Kaolinit wurden mit X ml wasserfreiem DMSO (oder Y ml FA oder Z ml MFA) als Gastkomponente bei 60 °C vermischt. Der Kaolinit, die Gastkomponente und alle Geräte (Pipette, Reibschale, Pistill) wurden schon vor dem Mischen im Trockenschrank auf die gewünschte Temperatur erhitzt. Die Gastkomponente wurde tropfenweise zugegeben. Sie spreitete momentan auf der Kaolinitoberfläche. Trotzdem wurde noch 5 Minuten in der Achatschale verrieben. Bis zu einem Verhältnis Gastkomponente:Kaolinit  $< 0,8 \text{ ml}/2 \text{ g}$  blieben die Mischungen pulverig homogen. Bei größeren Mischungsverhältnissen bildete sich eine plastische Masse oder eine dicke Suspension. Auch in diesen Fällen wurden die Proben durch 5-minütiges Reiben völlig homogenisiert, die Wärmekapazität der dickwandigen Achatschale und des Pistills waren groß genug, um während dieser Zeit die Temperatur annähernd konstant zu halten. Um Abkühlung zu vermeiden, wurde die Reibschale während dieser Zeit auch thermisch isoliert.

Die fertige Mischung wurde in ein vorerhitztes Schliffreagensglas gefüllt und im vorgeheizten Trockenschrank bei der gewünschten Temperatur für den weiteren Reaktionsablauf gelassen. Der untersuchte Temperaturbereich lag zwischen 60 °C und 40 °C. Nach der gewünschten Reaktionszeit wurde ein Teil der Probe entnommen und auf Raumtemperatur abgeschreckt, um die Reaktion zu verlangsamen. Pulverige Präparate wurden direkt für die Diffraktometeraufnahme präpariert. Suspensionen wurden auf einer gekühlten Nutsche von der überschüssigen Gastkomponente abgesaugt und noch feucht präpariert. Anschließend wurde bei Raumtemperatur die Messung am

Diffraktometer durchgeführt. Als Mischungsverhältnis wurden gewählt:

für DMSO  $X = 0,1, 0,2, 0,3, 0,4, 0,8, 5$  (ml) (je 2 g Kaolinit)

für FA  $Y = 0,2, 0,4, 0,8, 5$  (ml) (je 2 g Kaolinit)

für MFA  $Z = 0,2, 0,4, 0,8, 5$  (ml) (je 2 g Kaolinit)

In Vorversuchen war zunächst geklärt worden, in welchem Ausmaß experimentelle Faktoren bei der Probeherstellung die Meßergebnisse beeinflussen. Besonderes Gewicht wurde auf folgende Punkte gelegt:

1) Beim Vermischen des Kaolinit mit der Gastkomponente kann eine beachtliche Benetzungswärme auftreten. Bei unterschiedlichen Mengenverhältnissen Gastkomponente: Kaolinit kann deshalb die Probe unterschiedliche Temperatur annehmen. Mit dem kleinsten Angebot an Gastkomponente müßte die Probe eine höhere Temperatur erreichen als bei einem Ansatz mit einem sehr großen Überschuß. Eine direkte Messung zeigte, daß die Temperaturerhöhung bei Zugabe von 0,4 ml DMSO auf 2 g KIS bei Raumtemperatur und bis 60 °C ca. 0,2 - 0,5 °C betrug.

Um den Einfluß dieser Temperaturerhöhung zu überprüfen, wurden je 2 g KIS bei 60 °C mit 5 ml DMSO versetzt. In einer der beiden Proben wurde der Überschuß an DMSO sofort abgesaugt und dann die plastische Mischung weiter untersucht; die andere Probe wurde als Suspension weiter behandelt. Die Reaktionsgeschwindigkeit der beiden Proben wurde dann verglichen. Die Ergebnisse werden in einem anderen Zusammenhang genau diskutiert (S.99). Der eventuelle Temperatureffekt ist mit Sicherheit sehr klein und kann die Anomalie nicht deuten.

2) Bei der Verwendung eines großen Überschusses an flüssiger Gastkomponente werden leicht Luftbläschen an der Oberfläche des Kaolinit festgehalten. Dadurch könnte der Zutritt zu den Prismenflächen unter Umständen erschwert bzw. die für die Reaktanten zugängliche Oberfläche verringert werden.

Es könnte sein, daß diese Luftbläschen deshalb die Reaktion verzögern. Wird ein Unterschuß oder eine so geringe Menge der Gastkomponente verwendet, daß ein lockeres Pulver bestehen bleibt, d. h. daß die zugegebene Gastkomponente vollständig spreitet, so können keine Luftblasen entstehen. Die Reaktionsgeschwindigkeit sollte in diesem Fall nicht beeinflußt werden.

Um diese Einflußgröße zu studieren, wurde eine Probe von Kaolinit (2 g KIS) evakuiert und das DMSO auf die evakuierte Probe aufgetropft. Insgesamt wurden 5 ml DMSO zugegeben. Bei den anschließenden Kinetikmessungen ergab sich gegenüber der unter Normaldruck präparierten Probe kein Unterschied (Abb. A-1).

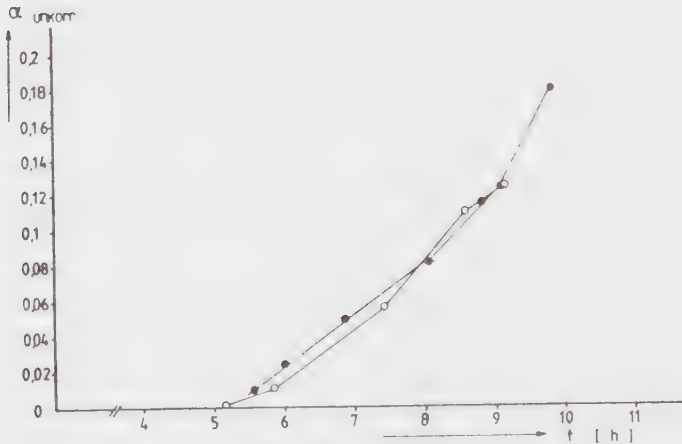


Abb. A-1 Einfluß der Probenpräparation

- 5 ml DMSO unter Atmosphärendruck zu 2 g Kaolinit gegeben
- 5 ml DMSO unter Vakuum auf 2 g Kaolinit aufgetropft

## 2. Röntgenographische Untersuchungen

Die Einlagerungsreaktion kann quantitativ besonders einfach über Diffraktometeraufnahmen verfolgt werden, da der entstehende Intercalationskomplex einen größeren Schichtabstand hat als der Kaolinit. (A. Weiß et. al., 1963) Es muß daher eine neue (001)-Interferenzfolge auftreten, die der neu entstehenden Phase entspricht. Die d-Werte dieser Phasen sind in der Tab. A-1 zusammengestellt:

Tab. A-1 Schichtabstand von Kaolinit (KIS) und Intercalationskomplexen mit DMSO, FA und MFA bei Raumtemperatur

| Schichtabstand (Å)<br>des Wirtsgitters =<br>Kaolinit (KIS) | Schichtabstand (Å) der<br>neu entstehenden Inter-<br>calationsverbindung von |       |       |
|------------------------------------------------------------|------------------------------------------------------------------------------|-------|-------|
|                                                            | DMSO                                                                         | FA    | MFA   |
| 7,16                                                       | 11,19                                                                        | 10,03 | 10,76 |

Mit dem Reaktionsfortschritt müssen die Intensitäten der (001)-Interferenzen des ursprünglichen Kaolinites immer schwächer und die Intensitäten der (001)-Folge des neu entstehenden Einlagerungskomplexes immer intensiver werden.

Um eine hinreichende Genauigkeit zu erzielen, kann die Diffraktometeraufnahme nicht mit einer beliebig großen Geschwindigkeit aufgenommen werden. Daher müssen die Messungen auf einen relativ kleinen Winkelbereich beschränkt werden. Er wurde so gewählt, daß jeweils die erste Ordnung des entstehenden Einlagerungskomplexes und die erste Ordnung der Ausgangsverbindung registriert wurden. ( $\text{CuK}\alpha$ -Strahlung,  $2\theta = 5^\circ - 14^\circ$ ;  $d \approx 6 \text{ Å}$  bis  $13 \text{ Å}$ ), Drehgeschwindigkeit  $1^\circ/\text{min.}$ , Papiervorschub  $2 \text{ cm/min.}$ )

Die reine Registrierzeit betrug für jeden Meßpunkt neun Minuten. Dazu kommt die Totzeit für die Präparation, die bei pulverigen Präparaten mit etwa 1 Minute anzusetzen ist, bei Präparaten, die filtrierte werden mußten, mit ca. 3 Minuten, so daß insgesamt 11 - 13 Minuten für jeden Meßpunkt vergingen. Da aber die röntgenographischen Messungen bei einer Temperatur durchgeführt wurden, die mindestens  $20^{\circ}\text{C}$  unter der Reaktionstemperatur lag, dürfte dadurch keine grobe Verfälschung aufgetreten sein. Im übrigen wurde die Manipulationszeit für alle Proben möglichst gleich gehalten. Fehler, die dadurch bedingt sind, sollten daher lediglich die Inkubationszeit verfälschen.

Zur Intensitätsbestimmung wurden die (001)-Reflexe mit einem Planimeter (Haff 315) planimetriert. In einem Vorversuch wurden die Werte einer Messung 20 mal gemessen. Die Standardabweichung betrug  $\pm 1,2\%$ . Bei den übrigen Messungen wurden die Peakflächen normalerweise 3 mal bestimmt. Falls diese 3 Meßwerte sich um mehr als  $\pm 1,2\%$  unterschieden, wurden sie noch mehrmals kontrolliert. In manchen Fällen ist der Untergrund zwischen der ersten Ordnung der Intercalationsverbindung und der ersten Ordnung des noch nicht umgesetzten Kaolinit über den ganzen Winkelbereich hinweg stark erhöht. In solchen Fällen bereitet die Intensitätenmessung besondere Schwierigkeiten. Bei den untersuchten Präparaten in der vorliegenden Arbeit ist jedoch ein solcher Fall nicht aufgetreten. Gelegentlich wurde allerdings eine leichte Asymmetrie der Reflexe beobachtet. In diesem Falle wurde die Asymmetrie in die Planimetrierung einbezogen und bis zum normalen Untergrund gearbeitet.

### 3. Bestimmung des Reaktionsgrades ( $\alpha$ ) und Korrektur des röntgenographischen Reaktionsgrades ( $\alpha_{\text{korr}}$ , $\alpha_{\text{unkorr}}$ )

Der scheinbare Reaktionsgrad ( $\alpha_{\text{unkorr}}$ ) kann nach folgender Formel ermittelt werden: (A. Weiß et. all. 1963)

$$\alpha_{\text{unkorr}} = \frac{I_2}{I_1 + I_2}$$

wobei

$I_1$  = abnehmende Intensität der ersten Ordnung des ursprünglichen Kaolinitis

$I_2$  = zunehmende Intensität der ersten Ordnung der neu entstehenden (001)-Interferenzserie der Intercalationsverbindung ist.

In dieser Gleichung bleibt unberücksichtigt, daß sich mit der Lage der Interferenzen auch Polarisations- und Lorenzfaktor sowie Strukturamplitude ändern. Für den wahren Reaktionsgrad müssen diese Änderungen aber berücksichtigt werden. Dies kann auf zweierlei Weisen geschehen. Einmal über eine experimentelle Eichkurve, bei der man den Korrekturfaktor ( $f$ ) direkt bestimmt. Der wahre Reaktionsgrad ( $\alpha_{\text{korr}}$ ) ist dann definiert durch :

$$\alpha_{\text{korr}} = \frac{f \cdot I_2}{I_1 + f \cdot I_2}$$

Es besteht aber auch die Möglichkeit, eine rechnerische Korrektur durchzuführen, indem man die unterschiedlichen Polarisations- und Lorenzfaktoren und die unterschiedlichen Strukturamplituden aus den bekannten Strukturbestimmungen einsetzt.

In der vorliegenden Arbeit wurde eine experimentelle

Eichkurve für MFA-Kaolinit erarbeitet. Für DMSO-Kaolinit wurde die von Mai (1969) ausgearbeitete Korrektur verwendet. Die Werte bei FA-Kaolinit blieben unkorrigiert.

Zur Herstellung einer Eichkurve für MFA-Kaolinit wurde zunächst reiner MFA-Kaolinit hergestellt und die quantitative Umsetzung röntgenographisch kontrolliert. Dann wurden durch sorgfältiges Einwiegen definierte Mischungen von Kaolinit und MFA-Kaolinit hergestellt, sorgfältig gemischt und röntgenographisch untersucht. Der unkorrigierte Reaktionsgrad dieser Proben wurde gegen den durch Einwaage eindeutig definierten wahren Reaktionsgrad aufgetragen. Dabei ergab sich die Abb.

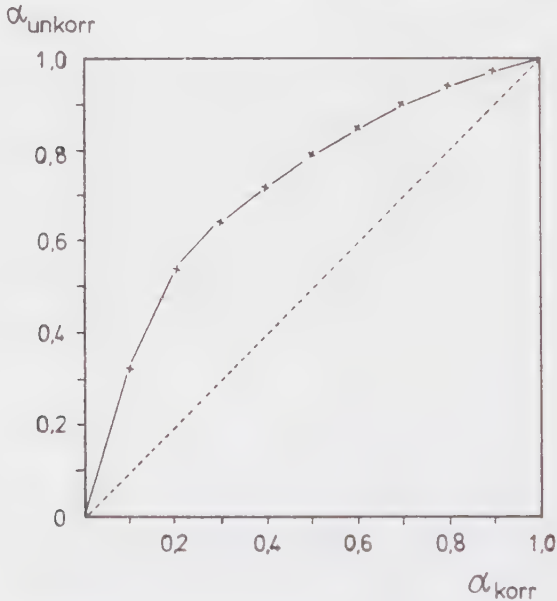


Abb. A-2 Eichkurve zur Bestimmung von  $\alpha_{\text{kor.}} (= \alpha_{\text{vorg.}})$  aus  $\alpha_{\text{unkorr.}}$  für MFA-KIS / KIS. (Die gestrichelte Linie wurde sich für eine Faktor  $f=1$  ergeben.)

Tab. A-2 Vergleich des experimentell vorgegebenen Reaktionsgrades ( $\alpha_{\text{vorg.}}$ ) mit dem unkorrigierten röntgenographischen Reaktionsgrad ( $\alpha_{\text{unkorr.röntg.}}$ )

| $\alpha_{\text{vorg.}}$ | $\alpha_{\text{unkorr. röntg.}}$ | $f \text{ in } \alpha_{\text{korr.}}$<br>$= \frac{f \cdot I_2}{I_1 + f \cdot I_2}$ | $\frac{\alpha_{\text{unkorr.röntg.}}}{\alpha_{\text{vorg.}}}$ |
|-------------------------|----------------------------------|------------------------------------------------------------------------------------|---------------------------------------------------------------|
| 0,100                   | 0,313                            | 0,236                                                                              | 3,135                                                         |
| 0,200                   | 0,543                            | 0,211                                                                              | 2,717                                                         |
| 0,300                   | 0,648                            | 0,232                                                                              | 2,160                                                         |
| 0,400                   | 0,705                            | 0,278                                                                              | 1,764                                                         |
| 0,500                   | 0,795                            | 0,359                                                                              | 1,590                                                         |
| 0,600                   | 0,847                            | 0,271                                                                              | 1,412                                                         |
| 0,700                   | 0,900                            | 0,259                                                                              | 1,285                                                         |
| 0,800                   | 0,943                            | 0,240                                                                              | 1,179                                                         |
| 0,900                   | 0,976                            | 0,225                                                                              | 1,085                                                         |
|                         |                                  | 0,246                                                                              |                                                               |
|                         |                                  | $\pm 0,022$                                                                        |                                                               |

A-2. Die einzelnen Meßwerte sind in Tab. A-2 zusammengestellt. Aus dem Verhältnis des korrigierten und unkorrigierten Reaktionsgrades ergab sich der Korrekturfaktor (f) für den wahren Reaktionsgrad. Wie die dritte Spalte in Tab. A-2 zeigt, streut dieser Faktor (f) nur wenig. Er liegt bei  $0,246 \pm 0,022$ . Das bedeutet, daß der Fehler in der Bestimmung des absoluten Reaktionsgrades ca.  $\pm 10 \%$  beträgt.

Die Eichkurve zeigt, daß die unkorrigierten röntgenographischen Reaktionsgrade immer zu hoch sind. Dies ist verständlich, weil für (001) der Einlagerungsverbindung sowohl der PL-Faktor als auch die Strukturamplitude  $F$  wesentlich größer sind als für (001) des Ausgangskaolinites.

Der Fehler ist aber nicht über den ganzen Meßbereich hinweg gleichmäßig. Bei sehr niedrigen Reaktionsgraden bringt die Vernachlässigung einen um etwa 300 % zu großen Wert. Zu hohen Reaktionsgraden hin sinkt der Fehler **zu** weniger als 10 % ab (vgl. letzte Spalte in Tab. A-2).

## II. Experimentelle Befunde

### 1. Reaktion von Kaolinit mit DMSO

Wie die in Abbildungen A-3a und A-3b dargestellten Ergebnisse zeigen, hängt die Reaktionsgeschwindigkeit außerordentlich stark von dem Mengenverhältnis DMSO zu Kaolinit ab. Die Reaktionskurven lassen sich in zwei Gruppen unterteilen.

Zur ersten Gruppe (Abb. A-3a) gehören die Mischungsverhältnisse 0,1 bis 0,8 ml DMSO/2 g Kaolinit. In dieser Gruppe liegt die Inkubationsperiode erheblich unter einer Stunde. Der Reaktionsgrad steigt dann rasch an und erhält bei längeren Reaktionszeiten einen sehr flachen Verlauf. Innerhalb dieser Gruppe ist die Reaktion beim Verhältnis 0,8 ml DMSO/2 g Kaolinit am langsamsten. Sie wird bei einem Verhältnis 0,2, 0,3 0,4 (ml DMSO/2 g Kaolinit) wesentlich rascher. Die drei zuletzt genannten Verhältnisse unterscheiden sich bis zu Reaktionsgraden  $\alpha = 0,75$  innerhalb der experimentellen Fehlergrenze nicht. Bei einem Verhältnis 0,1 ml DMSO/2 g Kaolinit wird die Reaktionsgeschwindigkeit wieder deutlich langsamer. In Abhängigkeit von dem eingesetzten Mengenverhältnis tritt somit ein ausgeprägtes Maximum auf.

In den erreichbaren Endwerten, die in die Abbildungen allerdings nicht eingetragen sind, ist das Maximum nicht mehr zu beobachten. Bei einem Mischungsverhältnis von 0,1 ml/2 g Kaolinit wird ein konstanter Endwert  $\alpha = 0,7$  erreicht. Dies ist zu erwarten. Um die Proben quantitativ umzusetzen, ist nämlich ein Angebot von 0,43 ml/2 g Kaolinit (bei der Zusammensetzung 1,55 Molekeln  $\text{DMSO}/\text{Al}_4(\text{OH})_8\text{Si}_4\text{O}_{10}$ -Einheit) erforderlich (H. Orth, 1970). Angebote von weniger als 0,4 ml/2 g Kaolinit können daher keine quantitative Reaktion oder nur eine stark nichtstöchiometrische Phase ergeben. Der bei dem

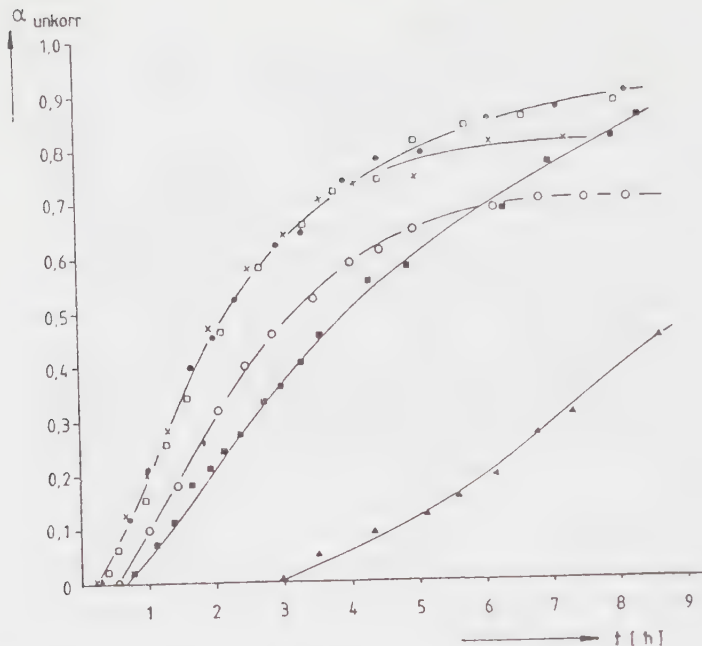


Abb. A-3a Verlauf der Intercalationsreaktion DMSO + Kaolin;

X ml DMSO / 2 g KIS bei 60 °C

○ X= 0,1; × X= 0,2; ● X= 0,3; ◻ X= 0,4

■ X= 0,8; ▲ X= 3,0

Angebot 0,1 ml DMSO/2 g erreichte Endwert  $\alpha = 0,7$  beweist deshalb gleichzeitig, daß die DMSO-Einlagerungsverbindung eine erhebliche Phasenbreite besitzt. Für die voll aufgefüllte Phase dürfte nämlich nur ein Reaktionsgrad von ca. 25 % erreicht werden.

Einen sehr viel langsameren Reaktionsverlauf beobachtet man bei den Reaktionskurven der zweiten Gruppe (Abb. A-3b). Hierzu gehören die Mischungsverhältnisse 3 ml und 5 ml DMSO/2 g Kaolinit. In diesen Fällen beträgt die Inkubationsperiode mehr als 3 bzw. 5 Stunden.

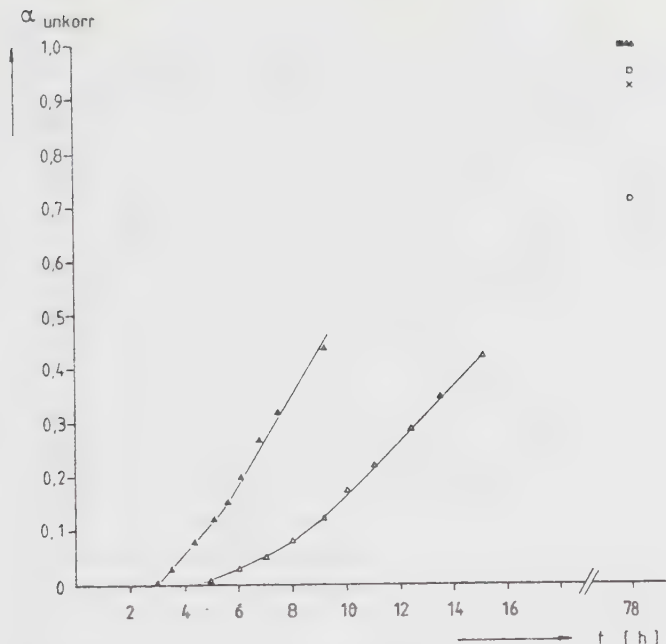


Abb. A-3b Verlauf der Intercalationsreaktion DMSO + Kaolin;  
X ml DMSO / 2 g KIS bei 60 °C  
▲ X = 3,0; △ X = 5,0

Die Tatsache, daß die Einlagerungsverbindung eine erhebliche Phasenbreite besitzt, erschwert alle kinetischen Aussagen und vor allem den Vergleich mit den Untersuchungen von Becker (1970), der den Massenreaktionsgrad, d. h. die Gewichtszunahme bei der Aufnahme von DMSO bestimmt hatte. Im vorliegenden Fall wird nur der Phasenreaktionsgrad bestimmt, unabhängig davon, ob die neu entstehende Intercalationsphase an der unteren oder an der oberen Grenze des DMSO-Gehaltes liegt.

Um die unterschiedlichen Reaktionsgeschwindigkeiten deutlicher aufzuzeigen, sind in Abb. A-4 die Werte



Abb. A-4 Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit vom Mengenverhältnis DMSO : Kaolin (60 °C, Reaktionsgrade  $\alpha = 0,05, 0,1, 0,2, 0,3$  und  $0,5$ )

Es bedeuten ○  $\alpha = 0,05$ ; ×  $\alpha = 0,1$ ; △  $\alpha = 0,2$ ; □  $\alpha = 0,3$ ; ▲  $\alpha = 0,5$

$\frac{\Delta \alpha}{\Delta t}$  \*) für Reaktionsgrade  $\alpha = 0,05, 0,1, 0,20, 0,30$  und  $0,50$  über dem Mischungsverhältnis DMSO:Kaolinit aufgetragen. In allen Fällen tritt ein Maximum zwischen  $0,2$  und  $0,35$  ml/2 g K auf. Das Maximum ist besonders ausgeprägt bei Reaktionsgraden von  $\alpha = 0,1$  und  $0,2$ . Bei sehr hohen Reaktionsgraden ist es wesentlich flacher. Die unerwartete Beobachtung von Mai (1969) über die Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit vom Mischungsverhältnis konnte hier also mit sehr viel mehr Meßpunkten eindeutig bestätigt werden.

Um diesen Effekt noch deutlicher abzusichern, wurden in einer gesonderten Versuchsreihe zunächst ein Mischungsverhältnis  $0,2$  ml DMSO/2 g Kaolinit hergestellt und nach Erreichen eines bestimmten Reaktionsgrades so viel weiteres DMSO zugegeben, daß das Mischungsverhältnis  $5$  ml DMSO/2 g Kaolinit erreicht wurde. Dies bedeutet, daß zum gewählten Zeitpunkt der Ausgangsprobe weitere  $4,8$  ml/DMSO pro  $2$  g KIS zugefügt wurden. Die Ergebnisse dieser Versuchsserie sind in der Abb. A-5 dargestellt.

Zum Vergleich ist die Meßkurve mit einem Mischungsverhältnis  $0,2$  ml bzw.  $5$  ml DMSO/2 g Kaolinit (gestrichelte Linie) mit dargestellt.

---

\*) Durch Bildung des arithmetischen Mittels aus Abb.

A-3

$$S = \frac{\Delta \alpha}{\Delta t} [h^{-1}]$$

S: Steigung am jeweiligen Meßpunkt

$\Delta \alpha$ :  $\pm 0,05$

$\Delta t$ : Der Wert von  $\Delta t$  ergab sich aus Abb. A-3

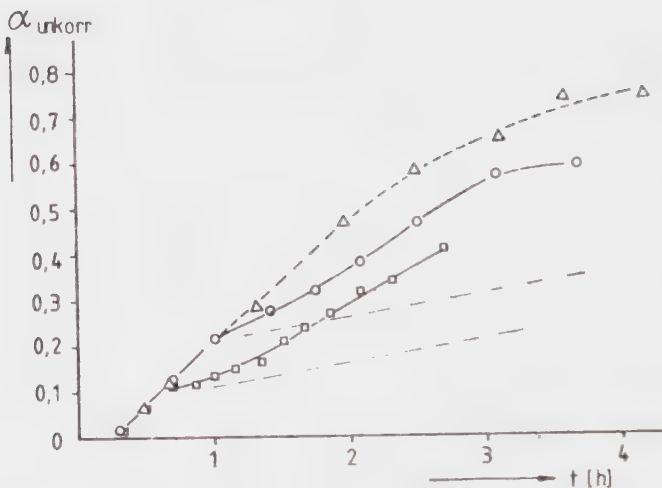


Abb. A-5 Reaktionsverlauf bei der Einlagerung von DMSO in KIS

- $\circ$  0,2 ml DMSO/2 g KIS, nach Erreichen von  $\alpha = 0,22$  auf 5 ml DMSO/2 g KIS aufgefüllt
- $\square$  0,2 ml DMSO/2 g KIS, nach Erreichen von  $\alpha = 0,11$  auf 5 ml DMSO/2 g KIS aufgefüllt
- $\triangle$  0,2 ml DMSO/2 g KIS
- $\text{---}$  5,0 ml DMSO/2 g KIS. Diese Kurve ist um die Zeit zur Erreichung der Reaktionsgrade  $\alpha = 0,11$  oder  $\alpha = 0,22$  nach links verschoben.

Bei der Meßreihe I wurde nach Erreichen des Reaktionsgrades  $\alpha = 0,22$  weitere 4,8 ml DMSO zugegeben, in einem zweiten Versuch nach Erreichen des Reaktionsgrades  $\alpha = 0,11$ . Es zeigt sich, daß unmittelbar nach der Zugabe der größeren DMSO-Menge die Reaktion wieder deutlich langsamer verläuft. Die Kurven nach dem Auffüllen auf 5 ml verlaufen innerhalb der Fehlergrenze parallel, sind aber entsprechend dem unterschiedlichen Reaktionsgrad bei der Änderung des Mischungsverhältnisses gegeneinander verschoben. Aus den Kurven sieht man eindeutig, daß eine größere Menge DMSO die Reaktion verlangsamt. Ob das Mischungsverhältnis überwiegend die Keimbildung oder das Phasenwachstum beeinflusst, ist aus den Versuchsreihen allerdings nicht sicher zu entnehmen, da zum Zeitpunkt der Änderung des Mischungsverhältnisses die wahren Reaktionsgrade nur 0,07 betragen hatten.

Ein Vergleich der Werte in Tab. A-3 zeigt, daß nicht einfach eine Parallelverschiebung um den Betrag der Inkubationsperiode vorliegt.  $\frac{\Delta\alpha}{\Delta t}$  für  $\alpha = 0,3$  und  $0,4$  beträgt nur  $0,05 \text{ (h}^{-1}\text{)}$ , wenn von Anfang an 5 ml DMSO mit 2 g KIS gemischt werden, aber  $0,11$ , wenn man das Mischungsverhältnis erst nach Erreichen der Reaktionsgrade  $0,11$  bzw.  $0,22$  von  $0,2 : 2,0$  auf  $5,0 : 2,0$  erhöht. Dies deutet darauf hin, daß das Mischungsverhältnis sich nicht nur auf die Keimbildungsreaktion auswirkt, sondern auch einen Einfluß auf den weiteren Reaktionsverlauf hat. Wäre nur die Keimbildungsreaktion betroffen, dann würde man erwarten, daß bei Reaktionsgraden  $\alpha = 0,3$  bzw.  $0,4$  keine Unterschiede in  $\frac{\Delta\alpha}{\Delta t}$  mehr auftreten. Die in der Tab. A-3 und in der Abb. A-5 dargestellten Ergebnisse sind besonders wichtig, um den Einfluß experimenteller Fehler auszuschließen. Würde man annehmen, daß sich die Proben durch die Benetzungswärme unterschiedlich erwärmen, und dadurch bedingte Temperaturunterschiede für die unterschiedliche Reak-

Tab. A-3 Reaktionsgeschwindigkeit bei der Einlagerung von DMSO mit Kaolinit bei 60 °C

| Reaktions-<br>bedingungen<br>(ml DMSO/g<br>Kaolinit) | $\frac{\Delta \alpha}{\Delta t}$ (h <sup>-1</sup> ) bei $\alpha^*$ ) = |      |      |      |      | Inkuba-<br>tions-<br>periode |
|------------------------------------------------------|------------------------------------------------------------------------|------|------|------|------|------------------------------|
|                                                      | 0,1                                                                    | 0,2  | 0,3  | 0,4  | 0,5  |                              |
| 0,2/2,0                                              | 0,25                                                                   | 0,25 | 0,27 | 0,26 | 0,22 | 10 min.                      |
| zunächst<br>0,2/2,0<br>ab $\alpha = 0,11$<br>5,0/2,0 | 0,25                                                                   |      | 0,11 | 0,11 | 0,11 | 10 min.                      |
| zunächst<br>0,2/2,0<br>ab $\alpha = 0,22$<br>5,0/2,0 | 0,25                                                                   | 0,25 |      | 0,11 | 0,11 | 10 min.                      |
| 3,0/2,0                                              | 0,06                                                                   | 0,08 | 0,09 | 0,09 | 0,08 | 3 h                          |
| 5,0/2,0                                              | 0,04                                                                   | 0,05 | 0,05 | 0,05 |      | 5 h                          |

\*) Alle  $\alpha$ -Werte in der Tabelle sind unkorrigierte röntgenographische Werte

tionsgeschwindigkeit bei Versuchsreihen Mischungsverhältnissen verantwortlich wären, dann müßten sich diese beim Verdünnen mit weiteren 4,8 ml DMSO wieder ausgleichen; die weiteren Reaktionskurven sollten parallel zu den Werten verlaufen, die bei der direkten Zugabe von 5 ml erhalten werden. Dies ist nicht der Fall.

Würde man annehmen, daß ein eventueller Wassergehalt aus dem Kaolinit die Reaktionsgeschwindigkeit beeinflusst, dann dürfte dieser Einfluß nur für die erste

Periode mit dem Mischungsverhältnis 0,2 ml DMSO/2 g Kaolinit gelten. Bei der Verdünnung auf 5 ml DMSO/2 g Kaolinit müßte dann der gleiche Gehalt an Wasser vorliegen, wie bei der direkten Zugabe von 5 ml bei Beginn der Reaktion, d. h. hier würde man dann parallelen Verlauf erwarten.

Zwingend sind diese Ergebnisse allerdings insofern nicht, als noch kein Beweis dafür vorliegt, daß die Keimbildungsreaktion bei einem Reaktionsgrad von  $\alpha = 0,11$  bzw.  $0,22$  (bei  $\alpha_{\text{korrt}} = 0,06$  bzw.  $0,12$  ). tatsächlich abgeschlossen ist. Es könnte sein, daß bei einem formalen Reaktionsgrad von  $\alpha = 0,22$  einige Kristalle bereits erheblich weiter reagiert haben, andere dagegen noch gar nicht mit der Reaktion begonnen haben. Dann würde sich natürlich bei der anschließenden Verdünnung und Einstellung des Mischungsverhältnisses von 5,0 ml/2 g die Keimbildungsreaktion für die noch nicht anreagierten Kristalle stärker verzögern und man würde Mittelwerte erwarten.

Ein Einfluß des Wassergehaltes wäre durch diese Versuchsreihen auch dann nicht ausgeschlossen, wenn bevorzugt ein DMSO/H<sub>2</sub>O-Gemisch intercaliert wird.

## 2. Reaktion von Kaolinit mit FA

Die Reaktion des Kaolinit mit FA verläuft bei 60 °C wesentlich rascher als die Reaktion mit DMSO. Daher ist die Meßgenauigkeit nicht mehr so groß, weil während der Zeit, die für die Aufnahme eines Meßpunktes benötigt wird, die Reaktion wesentlich voran schreitet. Aus diesem Grunde war es hier auch sehr schwierig, eine ausreichende Zahl von Meßpunkten für die sehr kleinen Mischungsverhältnisse zu erhalten.

Die Zunahme des Reaktionsgrade ( $\alpha$ ) bei 60 °C ist in Abb. A-6a und A-6b dargestellt. Die Reaktion hängt auch hier sehr stark von dem Mengenverhältnis FA zu Kaolinit ab. Allerdings wird kein Maximum der Reaktionsgeschwindigkeit mit steigendem Mischungsverhältnis FA/Kaolinit beobachtet. Um diese Meßergebnisse leichter überschauen zu können, wurde auch hier  $\frac{\Delta \alpha}{\Delta t}$  gegen das Mischungsverhältnis (Abb. A-7) aufgetragen.

Die Reaktionen bei Verhältnissen von 0,1 ml und 0,2 ml FA/2 g Kaolinit sind im Anfangsverlauf innerhalb der experimentellen Fehlergrenze identisch. Bei einem Mischungsverhältnis von 0,4 ml FA/2 g Kaolinit wird die Reaktion schon deutlich langsamer. Bei 0,8 ml FA/2 g Kaolinit nimmt sie noch weiter ab. Bei einem Mischungsverhältnis von 5 ml FA/2 g Kaolinit fällt der ungewöhnlich starke Anstieg der Induktionsperiode auf. Erst nach mehr als 7,5 Stunden kann das Auftreten der Interkalationsphase nachgewiesen werden, während bei kleineren Mischungsverhältnissen bereits nach wenigen Minuten der Beginn der Reaktion röntgenographisch festgestellt werden kann.

Besondere Beachtung verdienen hier die erreichten Endwerte.

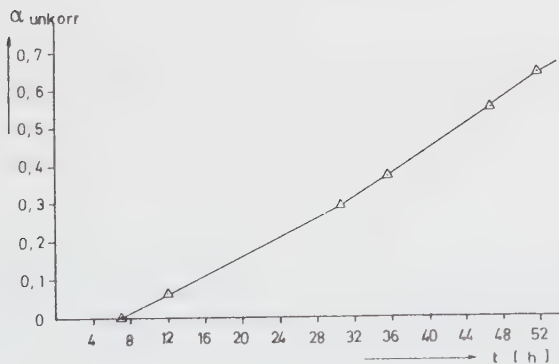
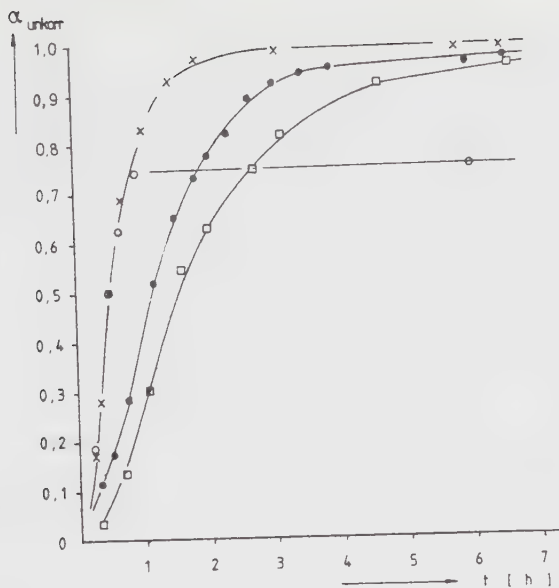


Abb. A-6 Verlauf der Intercalationsreaktion FA + Kaolin;  
Y ml FA/2 g KIS bei 60 °C  
a) ○ Y=0,1 ; × Y=0,2 ; ● Y=0,4 ; □ Y=0,8  
b) △ Y=5,0

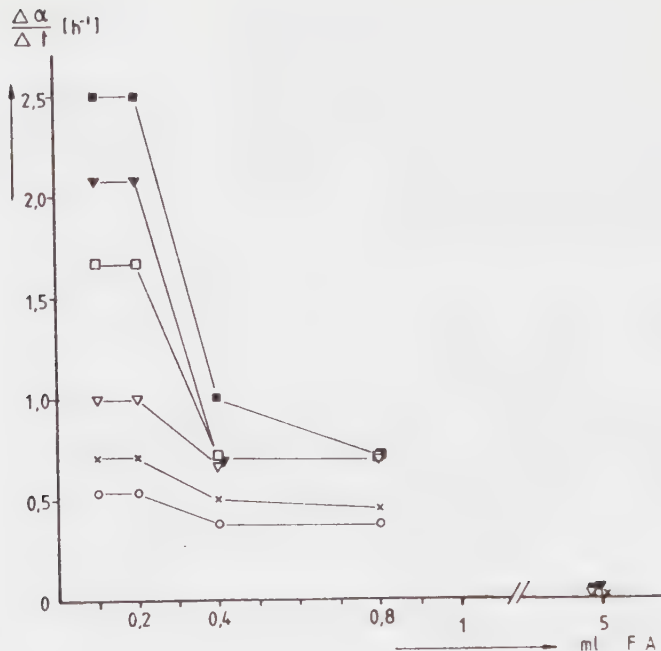


Abb. A-7 Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit vom Mischungsverhältniss FA : Kaolinit (60 °C, Reaktionsgrade = 0,05, = 0,1, 0,2, 0,3, 0,3 und 0,5)  
 ○ α = 0,05; × α = 0,1; ▽ α = 0,2;  
 □ α = 0,3; ■ α = 0,4; ▼ α = 0,5

Bei einem Angebot von 0,2 ml FA/2 g KIS wird ein Reaktionsgrad von  $\alpha_{\text{unkorr.}} = 100\%$  erreicht. Für die quantitative Umsetzung bei dichtester Packung wäre aber mindestens 0,30 ml (1,97 Molekel FA/ $\text{Al}_4(\text{OH})_8\text{Si}_4\text{O}_{10}$ -Einheit) notwendig (H. Orth, 1970). Dies bedeutet, daß auch hier eine erhebliche Phasenbreite in der Intercalationsverbindung vorliegt.

### 3. Reaktion von Kaolinit mit MFA

Der Verlauf der Reaktion von Kaolinit mit MFA bei 60 °C wurde in Abb. A-8 zusammengestellt. Die absolute Reaktionsgeschwindigkeit ist hier noch größer als bei der Verwendung von FA. Bei der raschesten Reaktion von FA bei einem Mischungsverhältnis 0,2 ml FA/2 g Kaolinit war nach ca. 40 Minuten ein Reaktionsgrad von  $\alpha = 0,68$  erreicht. Dieser gleiche Reaktionsgrad war bei der Reaktion mit MFA bereits nach 24 Minuten eingestellt. Dies bedeutet, daß für die Anfangsphase der sehr raschen Reaktion noch weniger Meßpunkte gewonnen werden konnten und daß bei jedem Meßpunkt jeweils über einen größeren Zeitraum ermittelt wird. Trotzdem zeigen die Ergebnisse, daß auch hier wieder eine deutliche Abhängigkeit vom Mengenverhältnis MFA zu Kaolinit vorliegt.

Zum Unterschied vom FA tritt bei der Reaktion mit MFA wieder ein Maximum mit steigendem Mengenverhältnis auf. Die Reaktion mit 0,2 ml MFA/2 g Kaolinit ist relativ langsam. Sie wird mit 0,4 bzw. 0,8 ml wesentlich rascher. Die beiden Serien unterscheiden sich bis zu einem Reaktionsgrad von über 90 % praktisch nicht. Bei Verwendung eines sehr großen Überschusses an MFA wird die Reaktion besonders langsam. Die großen Unterschiede in der Inkubationsperiode, wie sie bei der Verwendung von DMSO bzw. FA gefunden wurden, treten hier allerdings nicht auf. Auch bei einem großen Überschuß von MFA ist bereits nach 10 Minuten deutlich der Eintritt der Reaktion zur Bildung der Intercalationsphase nachzuweisen. In der Abb. A-9 sind die Reaktionsgeschwindigkeiten für definierte Reaktionsgrade wie die Mischungsverhältnisse dargestellt. Ein Hinweis auf die Phasenbreite kann aus den vorliegenden Versuchsserien nicht entnommen werden, wenn man die realen  $\alpha$ -Werte in Betracht zieht.

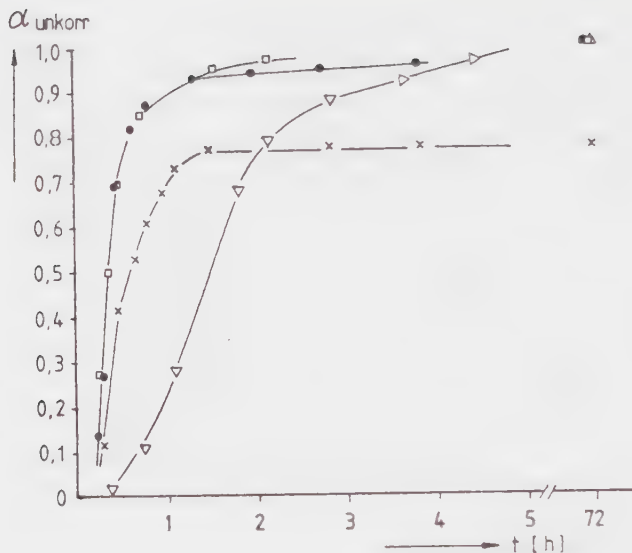


Abb. A-8 Verlauf der Intercalationsreaktion MFA + Kaolin;  
Z ml MFA / 2 g KIS bei 60 °C

× Z= 0,2; ● Z= 0,4; □ Z= 0,8; △ Z= 5,0

Zur Überprüfung eines Verdünnungseffektes wurde auch hier, wie mit DMSO und FA, eine gesonderte Versuchssreihe durchgeführt. Zunächst wurden mit dem Mengenverhältnis 0,4 ml MFA / 2 g Kaolinit ein Reaktionsgrad  $\alpha = 0,15$  eingestellt und dann weitere 0,4 ml MFA zugegeben. In der Abb. A-10 wurden diese Meßergebnisse aufgetragen.

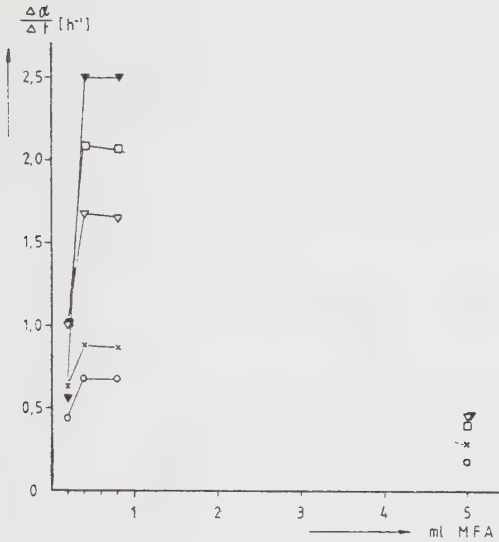


Abb. A-9

Einfluß des Mengenverhältnisses von MFA zu Kaolinit auf die Reaktionsgeschwindigkeit bei 60 °C und unterschiedlichen Reaktionsgraden

Es bedeuten ○  $\alpha=0,05$ ;  
 ×  $\alpha=0,1$ ; ▽  $\alpha=0,2$ ; □  $\alpha=0,3$ ; ▼  $\alpha=0,5$

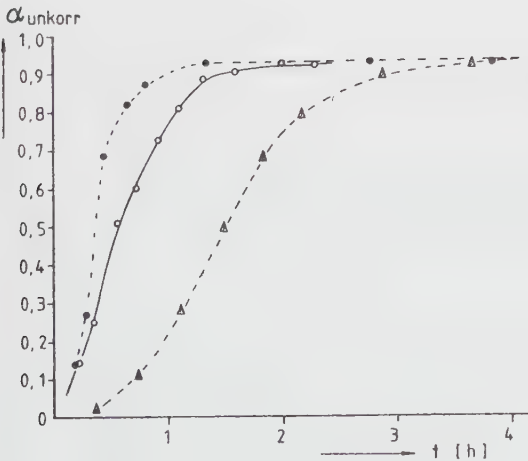


Abb. A-10

Reaktionsverlauf bei der Einlagerung von MFA in KIS (60 °C)

○ 0,4 ml MFA/2g KIS, nach Erreichen von  $\alpha=0,15$  auf 5 ml MFA/2g KIS aufgefüllt.  
 ● 0,4 ml MFA/2g KIS  
 Δ 5,0 ml MFA/2g KIS

Tab. A-4 Reaktionsgeschwindigkeit bei der Einlagerung von MFA mit Kaolinit bei 60 °C

| Reaktions-<br>bedingungen<br>(ml MFA/<br>g Kaolinit) | $\frac{\Delta\alpha}{\Delta t}$ (h <sup>-1</sup> ) bei $\alpha^*)$ |      |      |      |      | Inkuba-<br>tions-<br>periode |
|------------------------------------------------------|--------------------------------------------------------------------|------|------|------|------|------------------------------|
|                                                      | 0,1                                                                | 0,2  | 0,3  | 0,4  | 0,5  |                              |
| 0,4/2,0                                              | 0,88                                                               | 1,67 | 2,08 | 2,50 | 2,50 | weniger<br>als<br>10 min.    |
| zunächst<br>0,4/2,0<br>ab $\alpha=0,15$<br>5,0/2,0   | 0,88                                                               |      |      |      |      | weniger<br>als<br>10 min.    |
|                                                      |                                                                    | 0,60 | 0,87 | 1,00 | 0,87 |                              |
| 5,0/2,0                                              | 0,29                                                               | 0,46 | 0,50 | 0,56 | 0,56 | weniger<br>als<br>10 min.    |

\*) Alle  $\alpha$ -Werte in der Tabelle sind unkorrigierte  
röntgenographische Werte

In der Tab. A-4 werden die  $\frac{\Delta\alpha}{\Delta t}$  - Werte für bestimmte Reaktionsgrade ( $\alpha = 0,1, 0,2, 0,3, 0,4$  und  $0,5$ ) verglichen. Auch hier zeigt sich eindeutig, daß die Reaktionsgeschwindigkeit nach der stufenweisen Zugabe des Reaktanten größer ist als bei einmaliger Zugabe (d.h. volle Menge von Anfang an).

#### 4. Versuch zur kinetischen Analyse des Reaktionsverlaufes

Für die kinetische Analyse der Einlagerungsreaktion muß man zwei Teilschritte unterscheiden: den Keimbildungsschritt, der gleichzeitig eine Phasengrenzreaktion darstellt, und den Wachstumsschritt, der wahrscheinlich diffusionsbestimmt ist. Für eine diffusionsbestimmte Reaktion gilt zumindestens für den Anfang der Reaktion die Gleichung:

$$\frac{dx}{dt} = k \cdot \frac{1}{x}$$

In dieser Gleichung gibt  $x$  die Dicke des umgesetzten Bereichs an. Wertet man diese Beziehung aus, so kann man mit Hilfe des Reaktionsgrades ( $\alpha$ ) umschreiben:

in  $\alpha^2 = k \cdot t$  für 1-dimensionale Diffusion (B.N.N. Acher, G.W. Brindley u. I.H. Scharr, 1966)

in  $(1-\alpha) \cdot \ln(1-\alpha) + \alpha = k \cdot t$  für 2-dimensionale Diffusion und (B. Holt, I.E. Cutler u. M.E. Wadworth, 1962)

in  $[1-(1-\alpha)^{1/3}]^2 = k \cdot t$  für 3-dimensionale Diffusion (A.M. Ginstling u. B.I. Brounshstein, 1950)

wobei  $\alpha$  = Reaktionsgrad,  $k$  = Geschwindigkeitskonstante,  $t$  = Reaktionszeit bedeutet.

Im vorliegenden Falle der Einlagerung in einem Schichtgitter scheiden ein- und dreidimensionale Diffusion aus. Die einwandernden Moleküle können sich nur parallel zu den Schichten des Wirtsgitters bewegen. Die Wirtsgitterschichten selbst führen ein mehr oder weniger eindimensionale Bewegung in Richtung der Schichtnormalen aus.

Für die Phasengrenzreaktionen muß man zunächst festlegen, welche Phasengrenze die entscheidende Rolle spielt. Man muß unterscheiden a) die Phasengrenze zwischen freier Flüssigkeit (Bulk-Flüssigkeit) und adsorbierten Molekülen, b) die Phasengrenze zwischen der adsorbier-ten Schicht und der Festkörperoberfläche und c) der Phasengrenze zwischen der Einlagerungsverbindung und noch nicht umgesetztem Wirtsgitter. Nimmt man die Phasengrenze an der Festkörperoberfläche jeweils als entscheidend an, kann man ansetzen, daß die Zahl der aktiven Wachstumskeime proportional der Zahl der Gitterfehler in der Wachstumsfront ist. Nur ein Teil der Gitterfehler wird zu aktiven Wachstumskeimen, und der Rest geht in der entstehenden neuen Phase verloren. Ist die Wahrscheinlichkeit für den Übergang einer Fehlstelle in einen aktiven Wachstumskeim der neuen Phase groß, so gilt das von Avrami formulierte Geschwindigkeitsgesetz:

$$\alpha = 1 - \exp(-k \cdot t^n),$$

das sich für den Fall einer 2-dimensionalen Reaktion zu

$$\sqrt{-\ln(1-\alpha)} = k \cdot t$$

vereinfacht.

Um zu prüfen, ob sich die hier näher untersuchte Einlagerungsreaktion mit diesen beiden geschwindigkeitsbestimmenden Schritten beschreiben läßt, wurde der Reaktionsgrad ( $\alpha$ ) einmal in die linearisierte Form für die Phasenreaktion, zum anderen in der linearisierten Form für die 2-dimensionale Diffusion gegen die Reaktionszeit ( $t$ ) aufgetragen und versucht, die so erhaltenen Meßwerte durch Geradengleichungen zu beschreiben. In der Tab. A-5 sind diese Ergebnisse für die Einlagerung von DMSO bei 60 °C zusammengestellt. In der Tab. A-6 sind entsprechende Werte für die FA-Einlagerung, in

Tab. A-7 für die MFA-Einlagerung zusammengefaßt. In diesen Tabellen ist in der ersten Spalte jeweils das eingesetzte Verhältnis einzulagernde Verbindung: Kaolin (ml/2 g) angegeben. In der nächsten Spalte sind die Meßwerte für eine Phasengrenzreaktion ausgewertet. Es sind die Steigungen der Geraden ( $k$ ) und die Zuverlässigkeitswerte ( $r^2$ ) angeführt. Als letzter Zahlenwert ist schließlich der Bereich des Reaktionsgrades ( $\leq \alpha \leq$ ) angegeben, für den die Betrachtung jeweils durchgeführt wurde. In einer weiteren Spalte wurde die entsprechende Auswertung für eine 2-dimensionale Diffusion zusammengefaßt. Auch hier sind wieder die Steigung der Regressionsgeraden ( $k$ ), der Zuverlässigkeitswert ( $r^2$ ) und der Bereich des Reaktionsgrades ( $\leq \alpha \leq$ ) angegeben, für den die Meßwerte sich noch einigermaßen durch eine Gerade beschreiben lassen.

Wie die Ergebnisse in der Tab. A-5 zeigen, sind die Meßwerte bei einem Angebotsverhältnis DMSO/Kaolin = 0,1 ml/2 g während des gesamten Meßbereichs relativ gut durch eine Phasengrenzreaktion zu erfassen. Für die 2-dimensionale Diffusion wurde eine Geradengleichung so ungünstig, daß man einen derartigen Reaktionstyp ausschließen kann. Ähnlich liegen die Meßwerte für ein Mischungsverhältnis 0,2 ml DMSO/2 g Kaolin. Auch hier liegen die Anfangswerte bis zum Reaktionsgrad ca. 0,53 recht gut auf einer Geraden für die Phasengrenzreaktion. Die Werte mit Reaktionsgeraden größer als 0,53 lassen sich hier aber besser durch eine 2-dimensionale Diffusion beschreiben als bei der Auswertung für eine Phasengrenzreaktion.

Bei einem Mischungsverhältnis 0,3 ml DMSO/2 g KIS läßt sich der Reaktionsablauf aber wieder bis zu einem Reaktionsgrad von ca. 0,66 besser als Phasenreaktion darstellen. Bei Reaktionsgeraden über 0,82 wird die Beschreibung durch 2-dimensionale Diffusion gleich-

Tab. A-5 Analyse der kinetischen Daten bei der Einlagerung von DMSO bei 60 °C

a) als Phasengrenzreaktion

b) als 2-dimensionale Diffusion

| Verhältnis<br>DMSO/KIS<br>(ml/2 g) | a) Phasengrenzreaktion |                |                                  | b) 2-dim. Diffusion |                |                                  |
|------------------------------------|------------------------|----------------|----------------------------------|---------------------|----------------|----------------------------------|
|                                    | k                      | r <sup>2</sup> | *) $\leq \alpha_{\text{korrr.}}$ | k                   | r <sup>2</sup> | *) $\leq \alpha_{\text{korrr.}}$ |
| 0,1                                | 0,332                  | 0,980          | 0 - 0,352                        | 0,228               | 0,880          | 0,883 - 0,987                    |
|                                    | 0,304                  | 0,985          | 0 - 0,444                        | 0,196               | 0,936          | 0,796 - 0,987                    |
|                                    | 0,294                  | 0,990          | 0 - 0,528                        | 0,191               | 0,956          | 0,759 - 0,987                    |
|                                    | 0,277                  | 0,989          | 0 - 0,626                        | 0,198               | 0,970          | 0,626 - 0,987                    |
|                                    | 0,282                  | 0,993          | 0 - 0,759                        | 0,197               | 0,980          | 0,528 - 0,987                    |
|                                    | 0,273                  | 0,993          | 0 - 0,796                        | 0,195               | 0,984          | 0,444 - 0,987                    |
|                                    | 0,277                  | 0,995          | 0 - 0,883                        | 0,188               | 0,984          | 0,352 - 0,987                    |
|                                    | 0,291                  | 0,993          | 0 - 0,972                        | 0,180               | 0,980          | 0,167 - 0,987                    |
|                                    |                        |                |                                  | 0,171               | 0,972          | 0,055 - 0,987                    |
|                                    |                        |                |                                  | 0,153               | 0,938          | 0 - 0,987                        |
| 0,2                                | 0,248                  | 1,000          | 0 - 0,178                        | 0,117               | 1,000          | 0,460 - 0,667                    |
|                                    | 0,286                  | 0,995          | 0 - 0,339                        | 0,106               | 0,997          | 0,339 - 0,667                    |
|                                    | 0,283                  | 0,998          | 0 - 0,460                        | 0,100               | 0,995          | 0,178 - 0,667                    |
|                                    | 0,255                  | 0,987          | 0 - 0,534                        | 0,094               | 0,986          | 0,121 - 0,667                    |
|                                    | 0,227                  | 0,979          | 0 - 0,667                        | 0,088               | 0,972          | 0,003 - 0,667                    |
|                                    | 0,190                  | 0,942          | 0 - 0,678                        | 0,079               | 0,938          | 0 - 0,667                        |
|                                    | 0,173                  | 0,946          | 0 - 0,787                        |                     |                |                                  |
|                                    |                        |                |                                  |                     |                |                                  |
| 0,3                                | 0,263                  | 0,993          | 0 - 0,213                        | 0,060               | 0,991          | 0,820 - 0,888                    |
|                                    | 0,251                  | 0,994          | 0 - 0,292                        | 0,070               | 0,976          | 0,770 - 0,888                    |
|                                    | 0,259                  | 0,996          | 0 - 0,449                        | 0,070               | 0,976          | 0,770 - 0,888                    |
|                                    | 0,251                  | 0,996          | 0 - 0,551                        | 0,092               | 0,910          | 0,663 - 0,888                    |
|                                    | 0,247                  | 0,997          | 0 - 0,635                        | 0,096               | 0,936          | 0,635 - 0,888                    |
|                                    | 0,233                  | 0,990          | 0 - 0,663                        | 0,102               | 0,952          | 0,551 - 0,888                    |
|                                    | 0,229                  | 0,992          | 0 - 0,770                        | 0,105               | 0,964          | 0,449 - 0,888                    |
|                                    | 0,221                  | 0,990          | 0 - 0,820                        | 0,108               | 0,972          | 0,292 - 0,888                    |
|                                    | 0,209                  | 0,984          | 0 - 0,854                        |                     |                |                                  |
|                                    | 0,192                  | 0,968          | 0 - 0,888                        |                     |                |                                  |
|                                    | 0,184                  | 0,968          | 0 - 0,921                        |                     |                |                                  |
| 0,4                                | 0,515                  | 0,973          | 0 - 0,170                        | 0,156               | 0,991          | 0,511 - 0,703                    |
|                                    | 0,402                  | 0,960          | 0 - 0,264                        | 0,139               | 0,980          | 0,489 - 0,703                    |
|                                    | 0,321                  | 0,934          | 0 - 0,308                        | 0,129               | 0,970          | 0,440 - 0,703                    |
|                                    | 0,288                  | 0,941          | 0 - 0,369                        | 0,123               | 0,978          | 0,369 - 0,703                    |
|                                    | 0,272                  | 0,954          | 0 - 0,440                        | 0,117               | 0,977          | 0,308 - 0,703                    |
|                                    | 0,257                  | 0,960          | 0 - 0,489                        | 0,108               | 0,966          | 0,264 - 0,703                    |
|                                    | 0,239                  | 0,955          | 0 - 0,511                        | 0,101               | 0,957          | 0,170 - 0,703                    |
|                                    | 0,232                  | 0,967          | 0 - 0,648                        | 0,095               | 0,950          | 0,120 - 0,703                    |
|                                    | 0,223                  | 0,973          | 0 - 0,703                        | 0,090               | 0,942          | 0,038 - 0,703                    |
|                                    | 0,205                  | 0,962          | 0 - 0,720                        |                     |                |                                  |
|                                    | 0,192                  | 0,962          | 0 - 0,813                        |                     |                |                                  |
|                                    | 0,177                  | 0,958          | 0 - 0,852                        |                     |                |                                  |
|                                    | 0,166                  | 0,959          | 0 - 0,901                        |                     |                |                                  |
|                                    |                        |                |                                  |                     |                |                                  |
|                                    |                        |                |                                  |                     |                |                                  |

Tab. A-5 (Fortsetzung)

| Verhältnis<br>DMSO/KIS<br>(ml/2 g) | a) Phasengrenzreaktion |                |                                       | b) 2-dim. Diffusion |                |                                       |
|------------------------------------|------------------------|----------------|---------------------------------------|---------------------|----------------|---------------------------------------|
|                                    | k                      | r <sup>2</sup> | *) $\leq \alpha_{\text{korrr.}} \leq$ | k                   | r <sup>2</sup> | *) $\leq \alpha_{\text{korrr.}} \leq$ |
| 0,8                                | 0,473                  | 1,000          | 0 - 0,033                             | 0,043               | 1,000          | 0,415 - 0,513                         |
|                                    | 0,382                  | 0,969          | 0 - 0,055                             | 0,042               | 1,000          | 0,365 - 0,513                         |
|                                    | 0,342                  | 0,969          | 0 - 0,090                             | 0,043               | 1,000          | 0,280 - 0,513                         |
|                                    | 0,302                  | 0,955          | 0 - 0,110                             | 0,043               | 1,000          | 0,240 - 0,513                         |
|                                    | 0,261                  | 0,931          | 0 - 0,128                             | 0,042               | 0,999          | 0,210 - 0,513                         |
|                                    | 0,231                  | 0,917          | 0 - 0,148                             | 0,041               | 0,996          | 0,183 - 0,513                         |
|                                    | 0,211                  | 0,919          | 0 - 0,183                             | 0,039               | 0,990          | 0,148 - 0,513                         |
|                                    | 0,196                  | 0,922          | 0 - 0,210                             | 0,038               | 0,982          | 0,128 - 0,513                         |
|                                    | 0,185                  | 0,928          | 0 - 0,240                             | 0,036               | 0,972          | 0,110 - 0,513                         |
|                                    | 0,178                  | 0,938          | 0 - 0,280                             | 0,034               | 0,980          | 0,090 - 0,513                         |
|                                    | 0,169                  | 0,949          | 0 - 0,365                             | 0,033               | 0,947          | 0,055 - 0,513                         |
|                                    | 0,159                  | 0,953          | 0 - 0,415                             |                     |                |                                       |
|                                    | 0,141                  | 0,945          | 0 - 0,513                             |                     |                |                                       |
|                                    | 0,139                  | 0,961          | 0 - 0,630                             |                     |                |                                       |
|                                    | 0,143                  | 0,971          | 0 - 0,730                             |                     |                |                                       |
| 3,0                                | 0,284                  | 1,000          | 0 - 0,020                             | 0,015               | 1,000          | 0,270 - 0,300                         |
|                                    | 0,154                  | 0,898          | 0 - 0,045                             | 0,020               | 0,992          | 0,168 - 0,300                         |
|                                    | 0,111                  | 0,861          | 0 - 0,060                             | 0,016               | 0,963          | 0,150 - 0,300                         |
|                                    | 0,094                  | 0,868          | 0 - 0,075                             | 0,014               | 0,963          | 0,150 - 0,300                         |
|                                    | 0,089                  | 0,896          | 0 - 0,097                             | 0,013               | 0,947          | 0,075 - 0,300                         |
|                                    | 0,090                  | 0,932          | 0 - 0,150                             | 0,012               | 0,922          | 0,060 - 0,300                         |
|                                    | 0,086                  | 0,944          | 0 - 0,168                             | 0,010               | 0,878          | 0,045 - 0,300                         |
|                                    | 0,087                  | 0,965          | 0 - 0,270                             |                     |                |                                       |
|                                    | 0,086                  | 0,974          | 0 - 0,300                             |                     |                |                                       |
|                                    |                        |                |                                       |                     |                |                                       |
| 5,0                                | 0,158                  | 1,000          | 0 - 0,007                             | 0,007               | 1,000          | 0,210 - 0,255                         |
|                                    | 0,118                  | 0,952          | 0 - 0,013                             | 0,008               | 0,997          | 0,162 - 0,255                         |
|                                    | 0,081                  | 0,910          | 0 - 0,025                             | 0,006               | 0,964          | 0,090 - 0,255                         |
|                                    | 0,064                  | 0,925          | 0 - 0,045                             | 0,006               | 0,963          | 0,060 - 0,255                         |
|                                    | 0,057                  | 0,932          | 0 - 0,055                             | 0,005               | 0,962          | 0,055 - 0,255                         |
|                                    | 0,054                  | 0,942          | 0 - 0,060                             | 0,005               | 0,950          | 0,045 - 0,255                         |
|                                    | 0,055                  | 0,959          | 0 - 0,090                             | 0,004               | 0,918          | 0,025 - 0,255                         |
|                                    | 0,052                  | 0,975          | 0 - 0,162                             |                     |                |                                       |
|                                    | 0,052                  | 0,984          | 0 - 0,210                             |                     |                |                                       |
|                                    | 0,051                  | 0,987          | 0 - 0,255                             |                     |                |                                       |
|                                    |                        |                |                                       |                     |                |                                       |

\*) Für die Mischungsverhältnisse 0,1 ml/2g, 0,2 ml/2g, 0,3 ml/2g und 0,4 ml/2g sind in dieser Tabelle die Werte  $\alpha_{\text{korrr.}}$  nicht nur mit Hilfe des Eichfaktors korrigiert, sondern auch auf den maximal erreichten Reaktionsgrad normiert (für 0,1 ml/2g  $\alpha_{\text{max.}} = 0,54$ ; für 0,2 ml/2g  $\alpha_{\text{max.}} = 0,87$ ; für 0,3 ml/2g  $\alpha_{\text{max.}} = 0,89$ ; für 0,4 ml/2g  $\alpha_{\text{max.}} = 0,91$ ). Als Endwerte  $\alpha_{\text{max.}} = 0,54, 0,87, 0,89$  und  $0,91$  wurden diejenigen Meßwerte gewählt, die sich bei einer Verlängerung der Einlagerungsdauer um 133 % nicht mehr signifikant veränderten.

wertig. Diese Unterteilung nach der die Anfangsphase der Einlagerungsreaktion zunächst als Phasengrenzreaktion aufzufassen ist, die Reaktion bei höheren Reaktionsgraden dagegen durch 2-dimensionale Diffusion in der Geschwindigkeit bestimmt wird, macht sich bei höheren Mischungsverhältnissen DMSO:Kaolin immer deutlicher bemerkbar. Bei einem Mischungsverhältnis von 0,4 reicht die Phasengrenzreaktion nur bis zu sehr kleinen Reaktionsgraden, die diffusionsbestimmte Reaktion liefert von  $\alpha = 0,49$  aufwärts eine befriedigende Gerade. Bei Mischungsverhältnissen von 3 ml gilt die Phasengrenzreaktion nur im untersten Bereich, die 2-dimensionale Diffusion im höchsten Bereich.

Ähnliche Ergebnisse findet man im Einzelnen auch für die Einlagerung von FA (Tab. A-6) und MFA (Tab. A-7). Man kann daher allgemein sagen, daß die Reaktion zunächst durch die Keimbildungsreaktion bestimmt wird. Diese Keimbildungsreaktion läßt sich mathematisch durch den Ansatz von Avrami relativ gut beschreiben. Wenn so viel Reaktant angeboten wird, daß die Reaktion zu Ende laufen kann, d. h. bei größeren Mischungsverhältnissen, dann geht die Phasengrenzreaktion allmählich in ein Zeitgesetz für eine diffusionsbestimmte Reaktion über. Nach einem Übergangsbereich ist bei höheren Reaktionsgraden die Reaktion daher wahrscheinlich weitgehend diffusionsbestimmt.

Ein Einfluß der Diffusion im Festkörper ist nicht zu beobachten, wenn ein Unterschuß von DMSO oder eines anderen Reaktanten eingesetzt wird. In diesem Falle ist über den ganzen Bereich hinweg das Zeitgesetz für eine Phasengrenzreaktion gültig.

Tab. A-6 Analyse der Daten bei der Einlagerung von FA bei 60 °C

a) als Phasengrenzreaktion

b) als 2-dimensionale Diffusion

| Verhältnis<br>FA/KIS<br>(ml/2 g) | a) Phasengrenzreaktion |                |                          | b) 2-dim. Diffusion |                |                          |        |
|----------------------------------|------------------------|----------------|--------------------------|---------------------|----------------|--------------------------|--------|
|                                  | k                      | r <sup>2</sup> | ≤ α <sub>unkorr.</sub> ≤ | k                   | r <sup>2</sup> | ≤ α <sub>unkorr.</sub> ≤ |        |
| 0,1                              | 2,173                  | 0,987          | 0 - 0,30                 | 0,680               |                | 0,69                     | - 0,85 |
|                                  | 2,136                  | 0,996          | 0 - 0,69                 | 0,883               | 0,970          | 0,30                     | - 0,85 |
|                                  | 2,046                  | 0,996          | 0 - 0,85                 | 0,708               | 0,938          | 0                        | - 0,85 |
| 0,2                              | 1,542                  | 0,996          | 0 - 0,69                 | 0,396               | 0,981          | 0,83                     | - 0,97 |
|                                  | 1,302                  | 0,974          | 0 - 0,83                 | 0,457               | 0,979          | 0,69                     | - 0,97 |
|                                  | 1,095                  | 0,956          | 0 - 0,93                 | 0,529               | 0,972          | 0,28                     | - 0,97 |
|                                  | 0,963                  | 0,949          | 0 - 0,97                 | 0,503               | 0,977          | 0,00                     | - 0,97 |
|                                  | 0,615                  | 0,807          | 0 - 0,98                 |                     |                |                          |        |
| 0,4                              | 0,716                  | 0,950          | 0 - 0,28                 | 0,164               | 0,977          | 0,89                     | - 0,94 |
|                                  | 0,692                  | 0,976          | 0 - 0,52                 | 0,232               | 0,935          | 0,82                     | - 0,94 |
|                                  | 0,649                  | 0,982          | 0 - 0,65                 | 0,247               | 0,965          | 0,77                     | - 0,94 |
|                                  | 0,599                  | 0,978          | 0 - 0,73                 | 0,258               | 0,975          | 0,73                     | - 0,94 |
|                                  | 0,574                  | 0,979          | 0 - 0,77                 | 0,264               | 0,983          | 0,65                     | - 0,94 |
|                                  | 0,539                  | 0,973          | 0 - 0,82                 | 0,273               | 0,987          | 0,52                     | - 0,94 |
|                                  | 0,519                  | 0,976          | 0 - 0,89                 | 0,281               | 0,990          | 0,28                     | - 0,94 |
|                                  | 0,497                  | 0,975          | 0 - 0,92                 | 0,279               | 0,992          | 0,17                     | - 0,94 |
|                                  | 0,469                  | 0,970          | 0 - 0,94                 | 0,270               | 0,990          | 0,12                     | - 0,94 |
|                                  |                        |                |                          | 0,255               | 0,979          | 0,00                     | - 0,94 |
| 0,8                              | 0,553                  | 0,983          | 0 - 0,30                 | 0,239               | 0,999          | 0,69                     | - 0,82 |
|                                  | 0,573                  | 0,992          | 0 - 0,54                 | 0,232               | 0,999          | 0,63                     | - 0,82 |
|                                  | 0,536                  | 0,989          | 0 - 0,63                 | 0,223               | 0,998          | 0,54                     | - 0,82 |
|                                  | 0,504                  | 0,985          | 0 - 0,69                 | 0,229               | 0,998          | 0,30                     | - 0,82 |
|                                  | 0,471                  | 0,978          | 0 - 0,76                 | 0,221               | 0,997          | 0,12                     | - 0,82 |
|                                  | 0,445                  | 0,975          | 0 - 0,82                 | 0,202               | 0,979          | 0,02                     | - 0,82 |
|                                  | 0,373                  | 0,945          | 0 - 0,93                 | 0,180               | 0,949          | 0,00                     | - 0,82 |
| 5,0                              | 0,055                  | 1,000          | 0 - 0,06                 | 0,016               | 1,000          | 0,55                     | - 0,64 |
|                                  | 0,023                  | 0,938          | 0 - 0,29                 | 0,012               | 0,988          | 0,37                     | - 0,64 |
|                                  | 0,022                  | 0,961          | 0 - 0,37                 | 0,011               | 0,982          | 0,29                     | - 0,64 |
|                                  | 0,022                  | 0,976          | 0 - 0,55                 | 0,007               | 0,864          | 0,06                     | - 0,64 |
|                                  | 0,021                  | 0,983          | 0 - 0,64                 | 0,006               | 0,854          | 0,00                     | - 0,64 |
|                                  |                        |                |                          |                     |                |                          |        |

Tab. A-7 Analyse der kinetischen Daten bei der Einlagerung von MFA bei 60 °C als

a) Phasengrenzreaktion

b) 2-dimendionale Diffusion

| Verhältnis<br>MFA/KIS<br>(ml/2 g)                           | a) Phasengrenzreaktion |                |                                     | b) 2-dim. Diffusion |                |                                     |
|-------------------------------------------------------------|------------------------|----------------|-------------------------------------|---------------------|----------------|-------------------------------------|
|                                                             | k                      | r <sup>2</sup> | $\leq \alpha_{\text{korr.}}^* \leq$ | k                   | r <sup>2</sup> | $\leq \alpha_{\text{korr.}}^* \leq$ |
| 0,2<br>(unkorr.<br>korr.<br>Bez <sup>0,47</sup><br>max 1,0) | 0,980                  | 1,000          | 0 - 0,08)                           | 2,400               | 1,000          | 0,73 - 0,90)                        |
|                                                             | 1,275                  | 0,966          | 0 - 0,32                            | 1,638               | 0,958          | 0,54 - 0,90                         |
|                                                             | 1,148                  | 0,970          | 0 - 0,42                            | 1,229               | 0,915          | 0,42 - 0,90                         |
|                                                             | 1,089                  | 0,977          | 0 - 0,54                            | 0,895               | 0,845          | 0,32 - 0,90                         |
|                                                             | 1,124                  | 0,985          | 0 - 0,73                            | 0,729               | 0,825          | 0,08 - 0,90                         |
|                                                             | 1,128                  | 0,996          | 0 - 0,90                            | 0,531               | 0,735          | 0,00 - 0,90                         |
| 0,4                                                         | 1,530                  | 0,916          | 0 - 0,36                            | 0,319               | 0,987          | 0,56 - 0,77                         |
|                                                             | 1,524                  | 0,963          | 0 - 0,56                            | 0,374               | 0,965          | 0,36 - 0,77                         |
|                                                             | 1,381                  | 0,865          | 0 - 0,65                            | 0,381               | 0,976          | 0,09 - 0,77                         |
|                                                             | 0,966                  | 0,885          | 0 - 0,77                            | 0,391               | 0,980          | 0,05 - 0,77                         |
|                                                             |                        |                |                                     | 0,367               | 0,952          | 0,00 - 0,77                         |
| 0,8                                                         | 1,364                  | 0,977          | 0 - 0,38                            | 0,211               | 0,987          | 0,75 - 0,88                         |
|                                                             | 1,335                  | 0,989          | 0 - 0,61                            | 0,263               | 0,959          | 0,61 - 0,88                         |
|                                                             | 1,100                  | 0,964          | 0 - 0,75                            | 0,313               | 0,940          | 0,38 - 0,88                         |
|                                                             | 0,876                  | 0,925          | 0 - 0,82                            | 0,339               | 0,945          | 0,18 - 0,88                         |
|                                                             | 0,675                  | 0,878          | 0 - 0,88                            | 0,344               | 0,957          | 0,05 - 0,88                         |
|                                                             |                        |                |                                     | 0,331               | 0,957          | 0,00 - 0,88                         |
| 5,0                                                         | 0,290                  | 0,957          | 0 - 0,14                            | 0,143               | 0,992          | 0,67 - 0,82                         |
|                                                             | 0,302                  | 0,968          | 0 - 0,18                            | 0,150               | 0,994          | 0,59 - 0,82                         |
|                                                             | 0,318                  | 0,971          | 0 - 0,25                            | 0,155               | 0,994          | 0,51 - 0,82                         |
|                                                             | 0,345                  | 0,961          | 0 - 0,35                            | 0,164               | 0,987          | 0,42 - 0,82                         |
|                                                             | 0,368                  | 0,960          | 0 - 0,42                            | 0,171               | 0,985          | 0,35 - 0,82                         |
|                                                             | 0,391                  | 0,958          | 0 - 0,51                            | 0,175               | 0,984          | 0,25 - 0,82                         |
|                                                             |                        |                |                                     | 0,177               | 0,986          | 0,18 - 0,82                         |
|                                                             |                        |                |                                     | 0,175               | 0,987          | 0,14 - 0,82                         |
|                                                             |                        |                |                                     | 0,169               | 0,983          | 0,09 - 0,82                         |
|                                                             |                        |                |                                     | 0,163               | 0,974          | 0,06 - 0,82                         |
|                                                             |                        |                |                                     |                     |                |                                     |
|                                                             |                        |                |                                     |                     |                |                                     |

\*) Für die Mischungsverhältnisse 0,2 ml/2 g sind in dieser Tabelle die Werte auf  $\alpha_{\text{maximal}} = 1,0$  umgerechnet.

für 0,2 ml/2 g bei 60 °C  $\alpha_{\text{korr.}} : 0,47$

für 0,2 ml/2 g bei 50 °C  $\alpha_{\text{korr.}} : 0,50$  ((Tab.A-8)

für 0,2 ml/2 g bei 40 °C  $\alpha_{\text{korr.}} : 0,54$  (Tab.A-9)

Diese erreichten Endwerte  $\alpha_{\text{korr.}} = 0,47, 0,50, 0,54$  sind die Konstanten, die durch Messungen nach 3 und 7 Tagen errechnet wurden.

## 5. Die Temperaturabhängigkeit der Intercalationsreaktion

In einer weiteren Versuchsreihe wurde versucht, die Temperaturabhängigkeit der Einlagerungsreaktion zu messen. Derartige Messungen könnten zu einer Aktivierungsenergie ( $E_a$ ) für die Intercalationsreaktion führen, wenn jeweils das gleiche Geschwindigkeitsgesetz befolgt wird. In einem solchen Fall müßte die Arrheniusche Gleichung gelten. Aus der Steigung der Funktion

$$E_a = R \ln \frac{k_1}{k_2} / (1/t_2 - 1/t_1)$$

müßte sich die Aktivierungsenergie ergeben.

Um eine hinreichende Zahl von Meßpunkten zu erhalten, wurden entsprechende Versuche bei 30 °C, 40 °C und 50 °C durchgeführt. In Abb. A-11 ist ein Ausschnitt aus der Meßkurve für die Einlagerung von FA bei einem Mischungsverhältnis von 5 ml FA/2 g KIS abgebildet. Es zeigt sich überraschend, daß nur im Temperaturbereich von 30 °C bis 50 °C die Reaktionsgeschwindigkeit mit steigender Temperatur ansteigt. Bei 60 °C verläuft sie langsamer und ähnlich wie bei 30 °C. Das bedeutet, daß in diesem Falle keine sinnvolle Aktivierungsenergie ermittelt werden kann. Für den Temperaturbereich von 30 °C bis 50 °C würde man positive, für den Temperaturbereich von 50 °C bis 60 °C dagegen negative Aktivierungsenergien erhalten. Diese unerwartete Abhängigkeit der Intercalationsreaktion von der Temperatur zeigt sich auch bei anderen Mischungsverhältnissen. In Abb. A-12 sind die Ergebnisse bei einem Mischungsverhältnis 0,8 ml FA/2 g KIS zusammengestellt. Auch hier ist die Reaktion bei 60 °C eindeutig langsamer als bei 50 °C oder 40 °C. Ähnlich liegen die Verhältnisse bei einem Mischungsverhältnis 0,4 ml FA/2 g KIS (Abb. A-13). Bei einem Mischungsverhältnis 0,2 ml FA/2 g KIS liegen die Meßwerte enger zusammen (Abb. A-14). Bei 50 °C ist auch hier die Reaktion am raschesten. Die Meßwerte für 40 °C und 60 °C sind

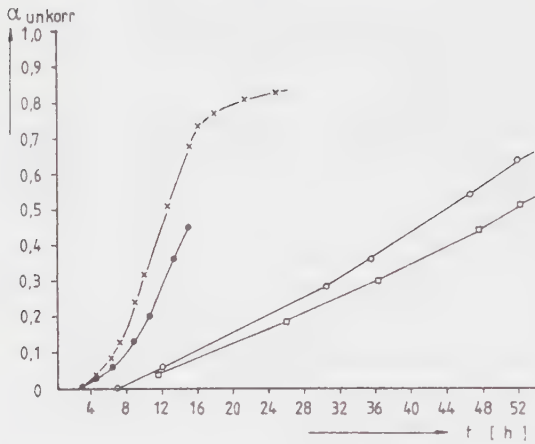


Abb. A-11

Einfluß der Temperatur  
auf die Intercalation  
von Formamid :

Mischungsverhältnis

= 5 ml FA + 2 g KIS

○ 60 °C; × 50 °C;

● 40 °C; □ 30 °C

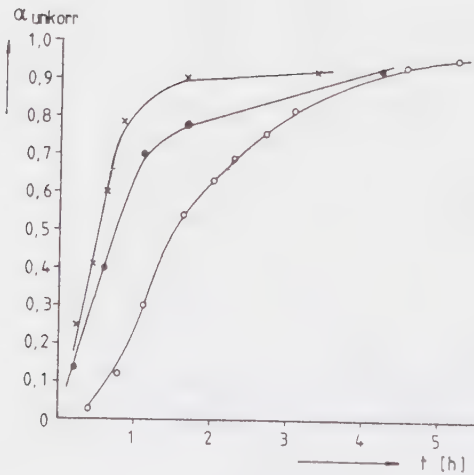


Abb. A-12

Einfluß der Tempera-  
tur auf die Intercala-  
tion von Formamid :

Mischungsverhältnis

= 0,8 ml FA + 2 g KIS

○ 60 °C; × 50 °C;

● 40 °C

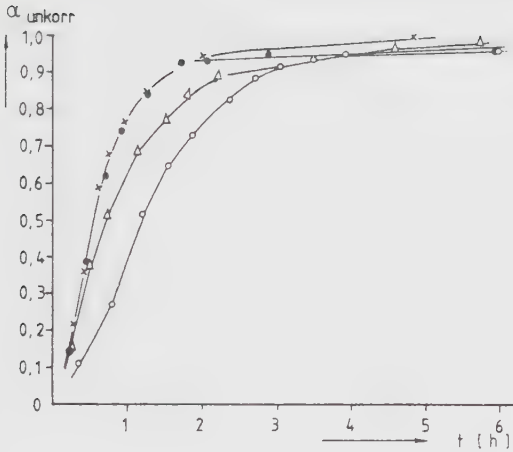


Abb. A-13  
Einfluß der Temperatur  
auf die Intercalation  
von Formamid :  
Mischungsverhältnis  
= 0,4 ml FA + 2g KIS  
○ 60 °C; × 50 °C;  
● 40 °C; △ 30 °C

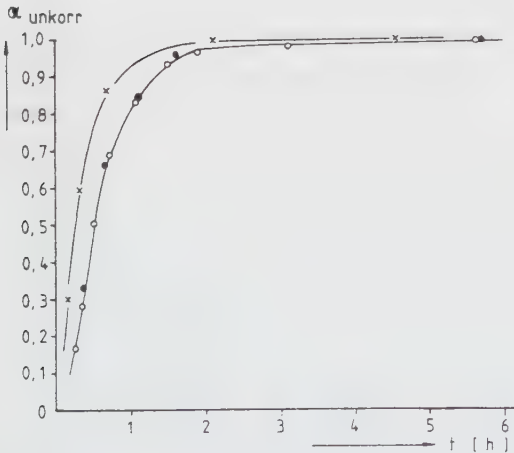
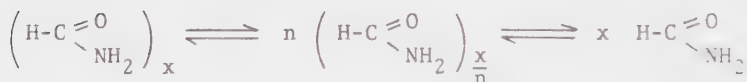


Abb. A-14  
Einfluß der Temperatur  
auf die Intercalation  
von Formamid :  
Mischungsverhältnis  
= 0,2 ml FA + 2g KIS  
○ 60 °C; × 50 °C;  
● 40 °C

bis zu Reaktionsgraden von ca. 0,9 innerhalb der Fehlergrenze praktisch identisch. Erst bei den höchsten Reaktionsgraden treten Unterschiede auf. Bei dem geringen Angebot an FA, das für die quantitative Einlagerungsreaktion gerade noch ausreicht, wird der Temperatureinfluß sehr gering.

Eine formal negative Aktivierungsenergie für eine Festkörperreaktion kann nur zustande kommen, wenn vorgelagerte Gleichgewichte in den komplexen Reaktionsablauf mit eingehen. Im vorliegenden Falle ist es naheliegend anzunehmen, daß in dem flüssigen FA, in dem über Wasserstoffbrücken vernetzte Cluster vorliegen, stark temperaturabhängige Gleichgewichte vorgelagert sind, bei denen sich der mittlere Aggregationsgrad und Solvatationsgrad verändert.

steigende Temperatur



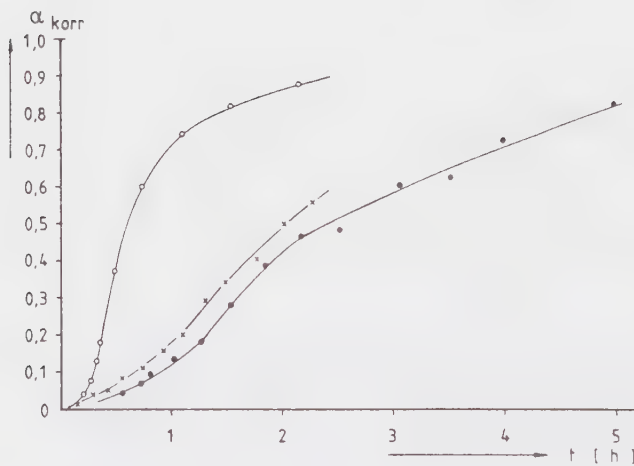
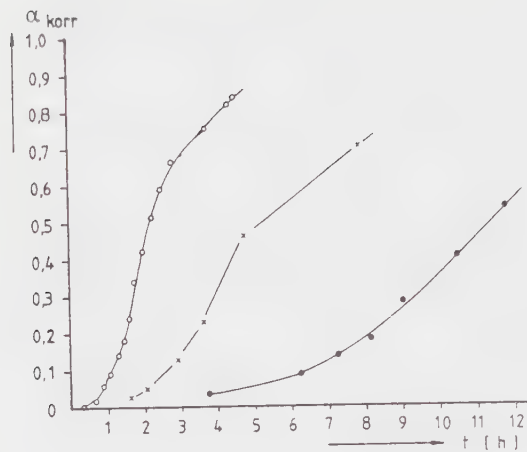
Nimmt man an, daß bevorzugt ein Aggregat mit mittlerem Assoziationsgrad eingelagert wird, dann wird ein temperaturabhängiges Maximum in der Reaktionsgeschwindigkeit verständlich. Bei niedriger Temperatur liegt das Gleichgewicht stärker auf der Seite der am höchsten assoziierten Cluster. Dies bedeutet, daß die Konzentration der reagierenden Teilchen relativ klein ist. Mit steigender Temperatur verschiebt sich das Gleichgewicht zur reaktiven Komponente hin. Bei noch höherer Temperatur kommt das Gleichgewicht mit dem monomeren ins Spiel. Je höher die Temperatur wird, desto mehr Monomeres liegt in der Gleichgewichtslösung vor, d. h. desto kleiner wird die Konzentration an den reaktionsfähigen Einheiten. In diesem Falle ist ein Maximum der Reaktionsgeschwindigkeit bei mittleren Temperaturen selbstverständlich. Ein derartiger Zusammenhang ist natürlich in keiner Weise bewiesen. Ein ähnlicher

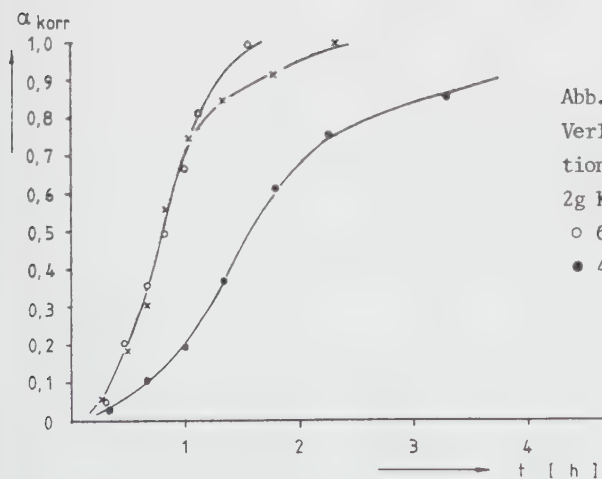
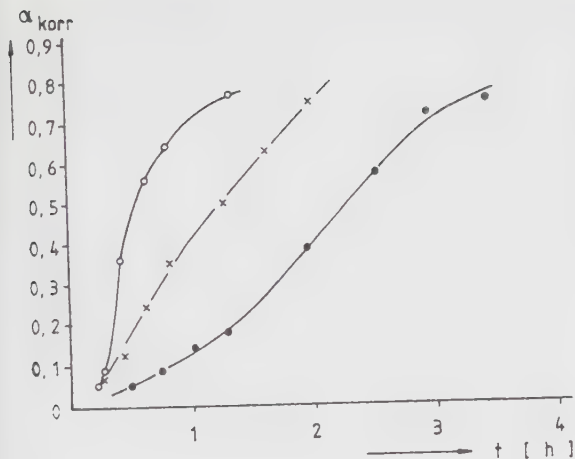
Fall ist allerdings früher in der Literatur für die Einlagerung von Hydrazin aus wässriger Lösung wahrscheinlich gemacht worden (A. Weiss et al, 1963).

Die temperaturabhängigen Assoziationsgleichgewichte im reinen FA sollten sich auch in anderen direkteren Meßgrößen zu erkennen geben. Leider liegen in der Literatur keine vollständigen Meßreihen vor. Es zeigt sich aber, daß beispielsweise die Oberflächenspannung zwischen 15 °C und 25 °C ein Maximum hat (F.H. Getman, 1936; G.F. Smith, 1931).

Für die Annahme, daß den Wasserstoffbrücken im flüssigen FA eine entscheidende Rolle für die ungewöhnliche Temperaturabhängigkeit der Einlagerungsreaktion in Kolinit zukommt, sprechen auch die Meßergebnisse mit MFA (Abb. A-15 - A-18). Im N-MFA sind die Möglichkeiten für die Wasserstoffbrückenbindungen weniger günstig als im FA, weil die Methyl-Gruppe eine sterische Hinderung darstellt und nur ein einziges Proton für die Ausbildung von Wasserstoffbrückenbindungen zur Verfügung steht. Wasserstoffbrückenassoziate sollten daher weniger günstig sein. Dem entspricht, daß man in diesem Falle mit steigender Temperatur kein Maximum bei der Einlagerungsreaktion findet. Bei einem Mischungsverhältnis MFA : Kaolinit gleich 5 ml/2 g steigt die Reaktionsgeschwindigkeit von 40 °C auf 60 °C monoton an (Abb. A-15). Dies gilt auch für die Mischungsverhältnisse 0,8 ml MFA/2 g KIS (Abb. A-16) und 0,4 ml MFA/2 g KIS (Abb. A-17).

Erst bei der Verwendung eines Unterschusses von MFA, nämlich bei einem Mengenverhältnis 0,2 ml MFA/2 g KIS, zeigt sich eine leichte Anomalie, die Reaktionsgeschwindigkeit steigt von 40 °C bis 50 °C stark an (Abb. A-18). Die Meßwerte bei 50 °C und 60 °C bleiben bis zu Reaktionsgraden von etwa 0,75 innerhalb der Fehlergrenze gleich. Bei höheren Reaktionsgraden bleiben diese umso kleiner, je höher die Temperatur ist. Man gewinnt den Eindruck, daß in diesem Bereich die





Tab. A-8 Die kinetischen Daten für die Einlagerung von MFA bei 50 °C  
als a) Phasengrenzreaktion und b) 2-dimensionale Diffusion

| Ver-<br>hältnis<br>MFA/KIS<br>(ml/2g) | a) Phasengrenzreaktion |                |                                      | b) 2-dimensionale Diffusion |                |                                      |
|---------------------------------------|------------------------|----------------|--------------------------------------|-----------------------------|----------------|--------------------------------------|
|                                       | k                      | r <sup>2</sup> | ≤ α <sup>*)</sup> <sub>korrr</sub> ≤ | k                           | r <sup>2</sup> | ≤ α <sup>*)</sup> <sub>korrr</sub> ≤ |
| 0,2                                   | 1,137                  | 1,000          | 0 - 0,09                             | 0,591                       | 1,000          | 0,91 - 0,99                          |
|                                       | 1,136                  | 1,000          | 0 - 0,28                             | 0,598                       | 1,000          | 0,81 - 0,99                          |
|                                       | 1,037                  | 0,991          | 0 - 0,37                             | 0,730                       | 0,961          | 0,59 - 0,99                          |
|                                       | 1,097                  | 0,992          | 0 - 0,59                             | 0,785                       | 0,968          | 0,37 - 0,99                          |
|                                       | 1,207                  | 0,982          | 0 - 0,81                             | 0,763                       | 0,974          | 0,28 - 0,99                          |
|                                       | 1,188                  | 0,989          | 0 - 0,91                             | 0,597                       | 0,911          | 0,0 - 0,99                           |
| 0,4                                   | 0,804                  | 0,992          | 0 - 0,36                             | 0,342                       | 0,995          | 0,49 - 0,75                          |
|                                       | 0,786                  | 0,994          | 0 - 0,47                             | 0,295                       | 0,976          | 0,47 - 0,75                          |
|                                       | 0,706                  | 0,978          | 0 - 0,50                             | 0,273                       | 0,972          | 0,36 - 0,75                          |
|                                       | 0,615                  | 0,956          | 0 - 0,63                             |                             |                |                                      |
|                                       | 0,565                  | 0,957          | 0 - 0,75                             |                             |                |                                      |
| 0,8                                   | 0,450                  | 0,962          | 0 - 0,11                             | 0,163                       | 1,000          | 0,50 - 0,56                          |
|                                       | 0,425                  | 0,971          | 0 - 0,16                             |                             |                |                                      |
|                                       | 0,401                  | 0,973          | 0 - 0,20                             |                             |                |                                      |
|                                       | 0,406                  | 0,983          | 0 - 0,29                             |                             |                |                                      |
|                                       | 0,405                  | 0,988          | 0 - 0,35                             |                             |                |                                      |
|                                       | 0,392                  | 0,989          | 0 - 0,41                             |                             |                |                                      |
|                                       | 0,388                  | 0,992          | 0 - 0,50                             |                             |                |                                      |
|                                       | 0,379                  | 0,992          | 0 - 0,56                             |                             |                |                                      |
| 5,0                                   | 0,165                  | 1,000          | 0 - 0,05                             | 0,072                       | 0,993          | 0,24 - 0,70                          |
|                                       | 0,170                  | 1,000          | 0 - 0,13                             | 0,069                       | 0,991          | 0,13 - 0,70                          |
|                                       | 0,180                  | 1,000          | 0 - 0,24                             | 0,062                       | 0,967          | 0,05 - 0,70                          |
|                                       | 0,206                  | 0,990          | 0 - 0,47                             |                             |                |                                      |
|                                       | 0,156                  | 0,966          | 0 - 0,70                             |                             |                |                                      |

\*) s. S. 52 Tab. A-7

Tab. A-9 Die kinetischen Daten für die Einlagerung von MFA bei 40 °C  
als a) Phasengrenzreaktion und b) 2-dimensionale Diffusion

| Ver-<br>hältnis<br>MFA/KIS<br>(ml/2g) | a) Phasengrenzreaktion |                |                                     | b) 2-dimensionale Diffusion |                |                                     |
|---------------------------------------|------------------------|----------------|-------------------------------------|-----------------------------|----------------|-------------------------------------|
|                                       | k                      | r <sup>2</sup> | ≤ α <sup>*</sup> <sub>korrr</sub> ≤ | k                           | r <sup>2</sup> | ≤ α <sup>*</sup> <sub>korrr</sub> ≤ |
| 0,2                                   | ( 0,636                | 1,000          | 0 - 0,04                            | (0,259                      | 1,000          | 0,85 - 0,96)                        |
|                                       | 0,610                  | 0,999          | 0 - 0,15                            | 0,321                       | 0,970          | 0,70 - 0,96                         |
|                                       | 0,574                  | 0,997          | 0 - 0,28                            | 0,369                       | 0,966          | 0,42 - 0,96                         |
|                                       | 0,551                  | 0,997          | 0 - 0,42                            | 0,365                       | 0,977          | 0,28 - 0,96                         |
|                                       | 0,591                  | 0,994          | 0 - 0,70                            | 0,343                       | 0,971          | 0,15 - 0,96                         |
|                                       | 0,607                  | 0,996          | 0 - 0,85                            | 0,312                       | 0,950          | 0,04 - 0,96                         |
|                                       | 0,565                  | 0,993          | 0 - 0,96                            | 0,279                       | 0,915          | 0,00 - 0,96                         |
| 0,4                                   | 0,349                  | 0,994          | 0 - 0,57                            | 0,111                       | 0,993          | 0,73 - 0,91                         |
|                                       | 0,364                  | 0,993          | 0 - 0,73                            |                             |                |                                     |
|                                       | 0,347                  | 0,990          | 0 - 0,75                            |                             |                |                                     |
|                                       | 0,271                  | 0,945          | 0 - 0,91                            |                             |                |                                     |
| 0,8                                   | 0,356                  | 0,994          | 0 - 0,18                            | 0,076                       | 0,906          | 0,63 - 0,82                         |
|                                       | 0,362                  | 0,996          | 0 - 0,28                            | 0,079                       | 0,931          | 0,61 - 0,82                         |
|                                       | 0,369                  | 0,997          | 0 - 0,39                            | 0,089                       | 0,929          | 0,48 - 0,82                         |
|                                       | 0,365                  | 0,997          | 0 - 0,47                            | 0,091                       | 0,944          | 0,47 - 0,82                         |
|                                       | 0,338                  | 0,984          | 0 - 0,48                            | 0,093                       | 0,953          | 0,39 - 0,82                         |
|                                       | 0,317                  | 0,980          | 0 - 0,61                            | 0,096                       | 0,958          | 0,28 - 0,82                         |
|                                       | 0,289                  | 0,965          | 0 - 0,63                            | 0,098                       | 0,964          | 0,18 - 0,82                         |
|                                       | 0,276                  | 0,968          | 0 - 0,82                            | 0,098                       | 0,969          | 0,14 - 0,82                         |
|                                       | 0,208                  | 0,896          | 0 - 0,82                            | 0,098                       | 0,971          | 0,10 - 0,82                         |
|                                       |                        |                |                                     | 0,096                       | 0,971          | 0,05 - 0,82                         |
|                                       |                        |                |                                     | 0,091                       | 0,957          | 0,00 - 0,82                         |
| 5,0                                   | 0,048                  |                | 0 - 0,09                            | 0,049                       | 0,962          | 0,29 - 0,54                         |
|                                       | 0,052                  | 0,993          | 0 - 0,14                            | 0,045                       | 0,973          | 0,17 - 0,54                         |
|                                       | 0,053                  | 0,994          | 0 - 0,17                            | 0,039                       | 0,938          | 0,14 - 0,54                         |
|                                       | 0,060                  | 0,952          | 0 - 0,29                            | 0,032                       | 0,889          | 0,09 - 0,54                         |
|                                       | 0,066                  | 0,943          | 0 - 0,41                            | 0,022                       | 0,735          | 0,03 - 0,54                         |
|                                       | 0,074                  | 0,939          | 0 - 0,54                            | 0,013                       | 0,562          | 0,00 - 0,54                         |

\* ) s. S. 52 Tab. A-7

Phasengrenzreaktion besonders stark temperaturabhängig ist. Bei den höheren Reaktionsgraden spielt offensichtlich die Phasenbreite der Einlagerungsverbindung eine Rolle.

Die Meßwerte sind verständlich, wenn man annimmt, daß die nichtstöchiometrische Intercalationsphase bei höheren Temperaturen einen weiteren Existenzbereich hat als bei der niedrigeren Temperatur.

In den Tab. A-8 und A-9 sind für die Einlagerung vom MFA die Auswertungen für den Fall einer Phasengrenzreaktion und für den Fall einer diffusionsbestimmten 2-dimensionalen Reaktion zusammengestellt. Die Meßwerte für ein Mischungsverhältnis 0,2 ml MFA/2 g KIS wurden nicht mehr aufgenommen, weil dort noch eine leichte Anomalie in der Temperaturabhängigkeit feststellbar ist. Für die höheren Mischungsverhältnisse MFA : Kaolinit ergibt sich im Prinzip in allen Fällen wieder ein ähnliches Bild.

Die Berechnung von Aktivierungsenergien :

Die Möglichkeit, daß hier die Anfangsphase der Einlagerungsreaktion sehr gut als Phasengrenzreaktion, die Endphase als 2-dimensionale diffusionsbestimmte Reaktion linearisiert werden kann, erlaubt es, Aktivierungsenergien zu berechnen. Dabei wurden zwei Kriterien für die Auswahl der Meßbereiche zugrunde gelegt. Einmal sollte der Korrelationsfaktor ( $r^2$ ) gut sein, d. h. die Meßpunkte gut auf einer Geraden liegen. Zum anderen sollte die Geschwindigkeitskonstante ( $k$ ) für diesen Bereich gut reproduzierbar sein. Mit Hilfe dieser Geschwindigkeitskonstanten ( $k$ ) wurden dann nach der Arrheniuschen Gleichung die Aktivierungsenergien berechnet. In den Abb. A-19 und A-20 sind die  $\ln k$ -Werte gegen  $1/T$  aufgetragen. Die ausgezogenen Linearen

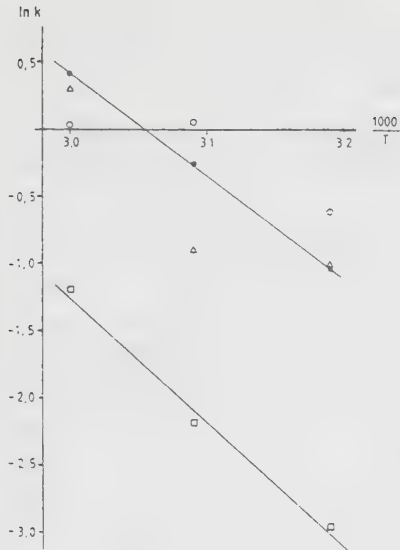


Abb. A-19

Bestimmung der Aktivierungsenergie für die Intercalationsreaktion MFA + Kaolin als Phasengrenzreaktion

○ 0,2 ml/2g KIS; ● 0,4 ml/2g KIS; △ 0,8 ml/2g KIS; □ 5,0 ml/2g KIS

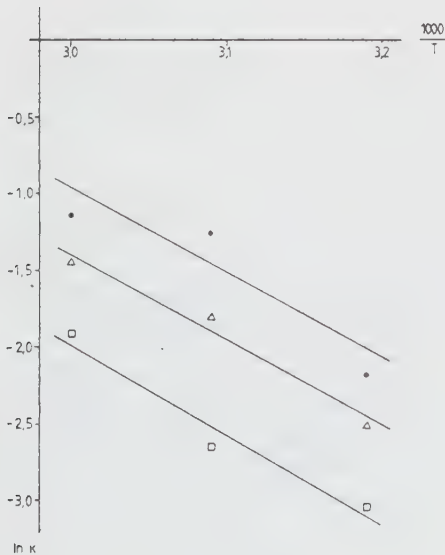


Abb. A-20

Bestimmung der Aktivierungsenergie für die Intercalationsreaktion MFA + Kaolin als 2-dimensionale Diffusion

● 0,4 ml/2g KIS; △ 0,8 ml/2g KIS; □ 5,0 ml/2g KIS

stellen die berechneten Ausgleichsgeraden dar. Die aus den Steigungen berechneten Aktivierungsenergien sind in der Tab. A-10 zusammengestellt.

Tab. A-10 Aktivierungsenergien für die Intercalationsreaktion MFA + Kaolin

| Mengen-<br>verhältnis<br>MFA/KIS<br>(ml/2 g) | Aktivierungsenergien (kJ/Mol) im<br>Temperaturbereich 40 - 60 °C |                                    |
|----------------------------------------------|------------------------------------------------------------------|------------------------------------|
|                                              | a) als Phasen-<br>grenzreaktion                                  | b) als 2-dimensionale<br>Diffusion |
| 0,2                                          | *28,55                                                           | ** -                               |
| 0,4                                          | 64,05                                                            | 46,88                              |
| 0,8                                          | *56,51                                                           | 47,30                              |
| 5,0                                          | 77,44                                                            | 49,81                              |

\* Die Fehlergrenze dieser Werte ist sehr viel größer als für die Werte bei 5,0 bzw. 0,4 ml MFA/2 g KIS

\*\* Bei diesem Mischungsverhältnis ist die Reaktion über den gesamten Bereich hinweg durch die Phasengrenzreaktion bestimmt.

Es zeigt sich, daß sich für die diffusionsbestimmte Reaktion eine Aktivierungsenergie von 48,0 kJ/Mol ergibt. Diese Energie ist innerhalb der Fehlergrenze unabhängig vom eingesetzten Mengenverhältnis MFA/Kaolinit, also vom Molverhältnis Gastkomponente zu Wirtsgitter.

Die Aktivierungsenergie für die Phasengrenzreaktion ist für die Mengenverhältnisse 0,4 ml MFA/2 g KIS und 5 ml MFA/2 g KIS deutlich größer als für die diffusionsbestimmte

Reaktion. Ob der Anstieg der Aktivierungsenergie mit zunehmendem Angebot an Gastkomponente reell ist, läßt sich aus den experimentellen Werten nicht mit Sicherheit sagen, weil die experimentelle Fehlergrenze bei den Meßserien mit den Mengenverhältnissen 0,2 und 0,8 ml MFA/2 g KIS sehr groß ist. Betrachtet man die Werte als reell, dann muß man folgern, daß die Aktivierungsenergie für die Phasengrenzreaktion um so größer wird, je höher das Angebot an Gastkomponente ist. Eine einfache Deutung dieser Befunde ergäbe sich mit der Annahme, daß die Dicke der Adsorptionsschicht an der Oberfläche der reagierenden Partikelchen von Bedeutung ist.

#### 6. Einfluß der Temperatur auf den Zusammenhang zwischen Mischungsverhältnis FA/Kaolinit und Reaktionsgeschwindigkeit

Am Beispiel der Intercalation von DMSO wurde bereits gezeigt, daß der Einfluß des Mischungsverhältnisses DMSO::KIS auch dann erhalten bleibt, wenn man zunächst mit einem kleinen Mischungsverhältnis anreagiert und nach der Beendigung der Phasengrenzreaktion oder Keimbildungsreaktion weiteres DMSO zugibt. Es war naheliegend zu prüfen, ob bei der Einlagerung von FA und MFA ähnliche Verhältnisse vorliegen wie bei der Einlagerung von DMSO.

Um diese Fragestellung zu prüfen, wurden Reaktionskurven mit verschiedenen Mischungsverhältnissen FA zu Kaolinit aufgenommen. Nach Erreichen eines bestimmten Reaktionsgrades, der zwischen 20 und 50 % lag, wurde weitere Gastkomponente (=FA) zugegeben, so daß ein Endmischungsverhältnis 5 ml Gastkomponente zu 2 g Kaolinit erreicht wurde.

Mit dieser Versuchsreihe sollte erneut die Fragestellung aufgegriffen werden, inwieweit die Struktur einer auf der Kaolinitoberfläche adsorbierten Grenzschicht der Gastkomponente entscheidend für den Reaktionsablauf ist. Einzelheiten wurden bereits in Zusammenhang mit der Einlagerung von DMSO diskutiert (s. S.35-37).

Verhalten bei 60 °C :

Die Abb. A-21, A-22 und A-23 zeigen die Ergebnisse für die Reaktion des Kaolinit mit FA bei 60 °C. Für die Meßreihe der Abb. A-21 wurden 0,2 ml FA auf 2 g Kaolinit eingesetzt und nach Erreichen eines Reaktionsgrades von 29 % weitere 4,8 ml FA zugegeben. Mit der FA-Zugabe wird die Reaktion sehr viel langsamer. Die Reaktionsgeschwindigkeit sinkt nach Erhöhung des Mischungsverhältnisses auf etwa 1/7 ab. Ein Vergleich mit der Reaktionsgeschwindigkeit einer Versuchsreihe, in der von Anfang an das Mischungsverhältnis 5 ml FA/2 g KIS eingesetzt wurde (gestrichelt eingetragene Linie) weist **darauf** hin, daß die Reaktion in der 2-stufigen Reaktion nach der Verdünnung rascher verläuft. Die gestrichelte Kurve und die gemessene Reaktionskurve bei Zugabe des FA in 2 Stufen laufen nicht parallel. Man kann daher vermuten, daß hier ein Einfluß der Keimbildung zu erkennen ist.

In der Abb. A-22 finden sich entsprechende Ergebnisse bei einem Ausgangsmischungsverhältnis von 0,4 ml FA/2 g KIS. Hier wurden weitere 4,6 ml FA erst nach Erreichen eines Reaktionsgrades von ca. 53 % zugegeben. Man erkennt wieder, daß die Reaktionsgeschwindigkeit nach der Verdünnung mit überschüssiger Gastkomponente drastisch abnimmt. Ein Vergleich mit der gestrichelt eingetragenen Kurve zeigt, daß hier kein sehr großer Unterschied gegenüber dem Versuch vorliegt, bei dem von Anfang an 5 ml FA/2 g KIS eingesetzt worden waren. Dies stützt die aus der vorher beschriebenen Versuchsreihe gezogene Folgerung, daß bei

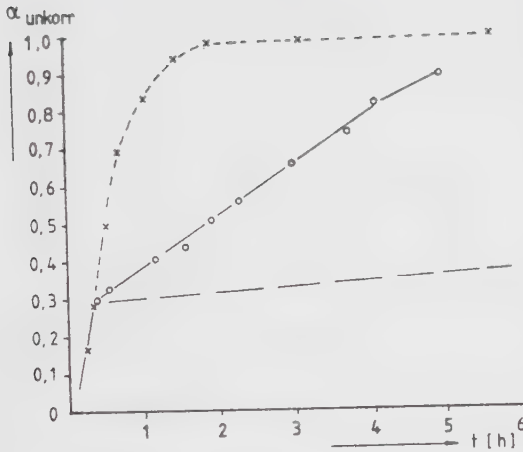


Abb. A-21

Reaktionsverlauf  
bei der Einlage-  
rung von FA in KIS  
(60 °C)

—○— : zunächst  
0,2 ml FA/2 g KIS,  
nach Erreichen von  
 $\alpha = 0,29$  auf 5 ml  
FA/2 g KIS aufgefüllt.

Zum Vergleich sind  
0,2 ml FA/2 g KIS  
( -x- ) und 5,0 ml  
FA/2 g KIS ( -.- )

aufgetragen. Diese Kurve wird um die Zeit der Inkubations-  
periode und die Zeit zur Erreichung des Reaktionsgrades  $\alpha =$   
0,29 nach links verschoben.

kleinen Reaktionsgraden das Mischungsverhältnis auf die  
Keimbildungsreaktion stark einwirkt. Wird das Mischungs-  
verhältnis bei einem relativ niedrigen Reaktionsgrad stark  
erhöht, dann ist ein sehr deutlicher Unterschied zu erken-  
nen. Wird es erst bei einem Reaktionsgrad von 53 % erhöht,  
dann ist der Unterschied gering. In der Tab. A-11 sind  
diese Ergebnisse noch einmal übersichtlich zusammengefaßt.

In der Abb. A-23 ist ein entsprechendes Ergebnis mit  
einem Ausgangsmischungsverhältnis von 0,8 ml FA/2 g KIS  
aufgezeichnet. Hier wurde das Mischungsverhältnis erst  
bei einem Reaktionsgrad von  $\alpha = 0,49$  durch Zugabe von

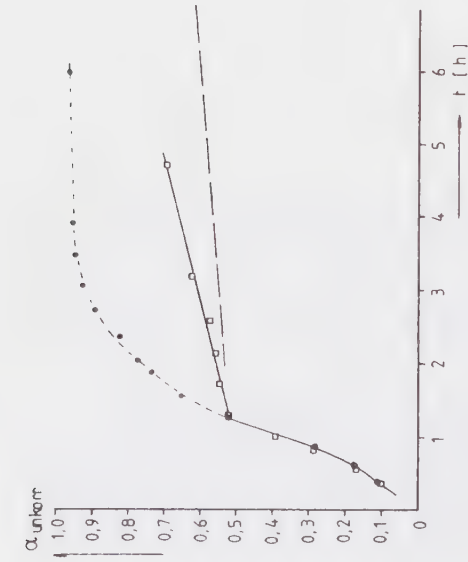


Abb. A-22

Reaktionsverlauf bei der Einlagerung von FA in KIS (60 °C)  
 —□— ; zunächst 0,4 ml FA/2g KIS, nach Erreichen von  $\alpha = 0,53$  auf 5 ml FA/2g KIS aufgefüllt.

Zum Vergleich sind 0,4 ml FA/2g KIS (—●—) und 5,0 ml FA/2g KIS (—○—) aufgetragen. Diese Kurve wird um die Zeit der Inkubationsperiode und die Zeit zur Erreichung des Reaktionsgrades  $\alpha=0,53$  nach links verschoben.

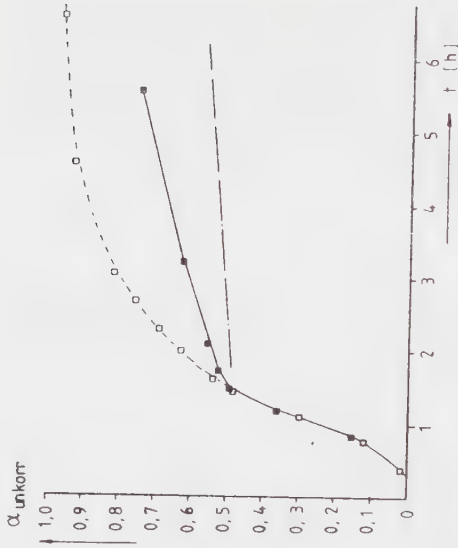


Abb. A-23

Reaktionsverlauf bei der Einlagerung von FA in KIS (60 °C)  
 —●— ; zunächst 0,8 ml FA/2g KIS, nach Erreichen von  $\alpha = 0,49$  auf 5 ml FA/2g KIS aufgefüllt.

Zum Vergleich sind 0,8 ml FA/2g KIS (—□—) und 5,0 ml FA/2g KIS (—○—) aufgetragen. Diese Kurve wird um die Zeit der Inkubationsperiode und die Zeit zur Erreichung des Reaktionsgrades  $\alpha=0,49$  nach links verschoben.

Tab. A-11 Reaktionsgeschwindigkeit bei der Einlagerung  
von FA mit Kaolinit bei 60 °C  
( $\alpha$  : unkorrigiert)

| Reaktions-<br>bedingungen<br>(ml FA/2 g<br>Kaolinit) | $\frac{\Delta \alpha}{\Delta t}$ (h <sup>-1</sup> ) bei $\alpha$ = |       |       |       |       |       | Inkubations-<br>periode |
|------------------------------------------------------|--------------------------------------------------------------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------------------------|
|                                                      | 0.1                                                                | 0.2   | 0.3   | 0.4   | 0.5   | 0.6   |                         |
| 0.2                                                  | 0.71                                                               | 1.00  | 1.67  | 2.50  | 2.08  | 2.08  | wenige<br>Minuten       |
| zunächst<br>0.2<br>ab $\alpha$ = 0.29<br>5.0         | 0.71                                                               | 1.00  |       |       |       |       | wenige<br>Minuten       |
|                                                      |                                                                    |       | 0.14  | 0.14  | 0.14  | 0.14  |                         |
| 0.4                                                  | 0.50                                                               | 0.63  | 0.71  | 1.00  | 0.71  |       | wenige<br>Minuten       |
| zunächst<br>0.4<br>ab $\alpha$ = 0.53<br>5.0         | 0.50                                                               | 0.63  | 0.71  | 1.00  | 0.71  |       | wenige<br>Minuten       |
|                                                      |                                                                    |       |       |       |       | 0.06  |                         |
| 0.8                                                  | 0.46                                                               | 0.71  | 0.71  | 0.71  | 0.57  | 0.21  | wenige<br>Minuten       |
| zunächst<br>0.8<br>ab $\alpha$ = 0.49<br>5.0         | 0.46                                                               | 0.71  | 0.71  | 0.71  |       |       | wenige<br>Minuten       |
|                                                      |                                                                    |       |       |       | 0.09  | 0.06  |                         |
| 5.0                                                  | 0.013                                                              | 0.013 | 0.014 | 0.017 | 0.017 | 0.017 | ca. 7.5 h               |

weiteren 4,2 ml FA/2 g KIS erhöht. Der Unterschied zur Ausgangskurve (0,8 ml FA/2 g KIS über die gesamte Reaktion hinweg) ist nicht groß. Die Reaktion verläuft aber beim zwischenzeitlichen Auffüllen auf 5 ml insgesamt noch rascher

als bei unmittelbarer Zugabe von 5 ml (gestrichelte Linie). Der Unterschied ist größer als im vorhergehenden Fall, so daß die einfache Annahme, daß nur die Keimbildungsreaktion wesentlich beeinflußt wird, nicht streng haltbar ist.

Verhalten bei 50 °C :

In den Abb. A-24, A-25 und A-26 sind entsprechende Ergebnisse bei 50 °C aufgezeichnet. Abb. A-24 bringt Meßergebnisse mit einem Ausgangsmischungsverhältnis von 0,2 ml FA/2 g KIS. Bei einem Reaktionsgrad von  $\alpha = 0,40$  wurden zusätzliche 4,8 ml FA/2 g KIS zugegeben. Die Reaktionsgeschwindigkeit verzögert sich dadurch außerordentlich stark.  $\frac{\Delta\alpha}{\Delta t}$  sinkt im Mittel von 2.00 auf 0.07 ab. Die Steigung ist bei vergleichbaren Reaktionsgraden innerhalb der Fehlergrenze praktisch identisch mit der Reaktion 5 ml FA/2 g KIS von Anfang an (vgl. Tab. A-12). In diesem Falle ist also nur noch das vorliegende Mischungsverhältnis ausschlaggebend, nicht jedoch die Tatsache, daß bis zur Erreichung eines Reaktionsgrades von 40 % in dem ersten Fall 0,25 h, im anderen Fall 11 h notwendig waren.

Relativ ähnlich liegen die Verhältnisse bei einem Ausgangsmischungsverhältnis von 0,4 ml FA/2 g KIS (Abb. A-25). Hier wurden nach Erreichen eines Reaktionsgrades von  $\alpha = 0,25$  weitere 4,6 ml FA zugegeben. Wir beobachten erneut eine drastische Verminderung der Reaktionsgeschwindigkeit bei der Zugabe des überschüssigen Reaktanten. Ein Vergleich mit der gestrichelten Kurve zeigt, daß die Reaktionsgeschwindigkeit auch hier wieder auf den Wert absinkt, den man beobachtet, wenn man von Anfang an mit dem Verhältnis 5 ml FA/2 g KIS arbeitet (vgl. auch Tab. A-12).

Wird zunächst ein Mischungsverhältnis 0,8 ml FA/2 g KIS (Abb. A-26) eingesetzt, dann ergeben sich im Prinzip ähnliche Verhältnisse. Nach der Zugabe von weiteren 4,2 ml FA/

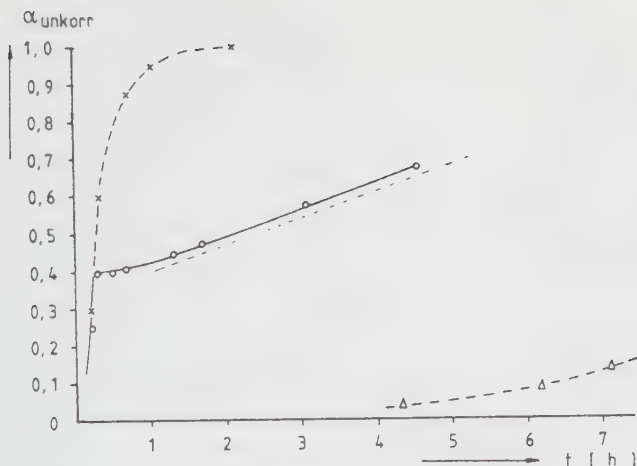


Abb. A-24

Verlauf der Intercalation von FA in KIS bei 50 °C

—○— ; zunächst 0,2 ml FA/2g KIS, nach Erreichen von  $\alpha=0,4$  auf 5 ml/2g KIS aufgefüllt.

Zum Vergleich sind 0,2 ml FA/2g KIS (—x—) und 5,0 ml FA/2g KIS (—Δ—) aufgetragen. Diese Kurve wird um die Zeit der Inkubationsperiode und die Zeit zur Erreichung des Reaktionsgrades  $\alpha=0,4$  nach links verschoben (----).

2 g KIS nach Erreichen eines Reaktionsgrades von  $\alpha = 0,29$  sinkt die Reaktionsgeschwindigkeit wieder sehr stark ab. Der Unterschied ist allerdings nicht mehr so groß wie in den beiden vorhergehenden Versuchsreihen. Dies ist auch verständlich, weil der Verdünnungseffekt hier nicht mehr so extrem ist. Auf der anderen Seite ist überraschend, daß nach der Zugabe des zusätzlichen Reaktanten die Reaktionsgeschwindigkeit nicht mehr auf den niedrigen Wert absinkt, den man bei der Verwendung des Mischungsverhältnisses 5 ml FA/2 g KIS von Anfang an beobachtet (vgl. auch Tab. A-12).

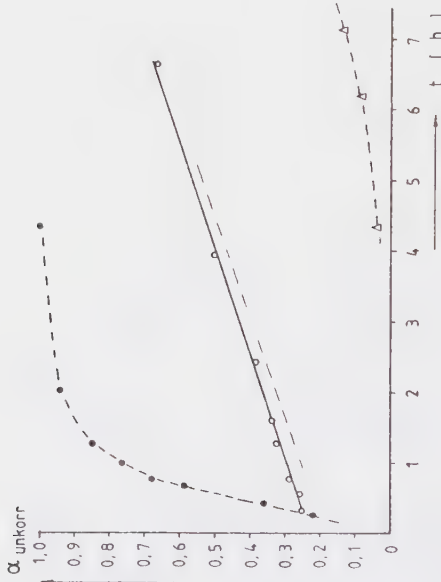


Abb. A-25

Verlauf der Intercalation von FA in KIS bei 50 °C

—O— ; zunächst 0,4 ml FA/2g KIS, nach Erreichen von

$\alpha=0,25$  auf 5 ml/2g KIS aufgefüllt.

Zum Vergleich sind 0,4 ml FA/2g KIS (—●—) und 5,0 ml

FA/2g KIS (—Δ—) aufgetragen. Diese Kurve wird um die

Zeit der Inkubationsperiode und die Zeit zur Erreichung

des Reaktionsgrades  $\alpha=0,25$  nach links verschoben (---).

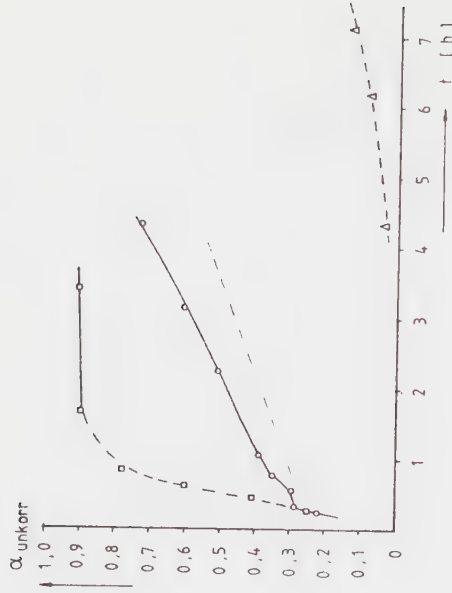


Abb. A-26

Verlauf der Intercalation von FA in KIS bei 50 °C

—O— ; zunächst 0,8 ml FA/2g KIS, nach Erreichen von

$\alpha=0,29$  auf 5 ml/2g KIS aufgefüllt.

Zum Vergleich sind 0,8 ml FA/2g KIS (—□—) und 5,0 ml

FA/2g KIS (---Δ---) aufgetragen. Diese Kurve wird um die

Zeit der Inkubationsperiode und die Zeit zur Erreichung

des Reaktionsgrades  $\alpha=0,29$  nach links verschoben (---).

Tab. A-12 Reaktionsgeschwindigkeit bei der Einlagerung  
von FA in Kaolinit bei 50 °C  
( $\alpha$  : unkorrigiert)

| Reaktions-<br>bedingungen<br>(ml FA/2 g<br>Kaolinit) | $\frac{\Delta \alpha}{\Delta t}$ (h <sup>-1</sup> ) bei $\alpha$ = |      |      |      |      | Inkubations-<br>periode |
|------------------------------------------------------|--------------------------------------------------------------------|------|------|------|------|-------------------------|
|                                                      | 0.25                                                               | 0.35 | 0.4  | 0.5  | 0.6  |                         |
| 0.2                                                  | 2.00                                                               | 2.00 | 2.00 | 2.00 | 1.76 | nach wenigen<br>Minuten |
| zunächst<br>0.2<br>ab $\alpha$ = 0.4<br>5.0          | 2.00                                                               | 2.00 | 2.00 |      |      | nach wenigen<br>Minuten |
|                                                      |                                                                    |      | 0.05 | 0.07 | 0.07 |                         |
| 0.4                                                  | 1.03                                                               | 1.03 | 1.03 | 1.25 | 1.03 | nach wenigen<br>Minuten |
| zunächst<br>0.4<br>ab $\alpha$ = 0,25<br>5.0         | 1.03                                                               |      |      |      |      | nach wenigen<br>Minuten |
|                                                      |                                                                    | 0.06 | 0.06 | 0.06 | 0.05 |                         |
| 0.8                                                  | 1.03                                                               | 1.03 | 1.03 | 1.27 | 1.03 | nach wenigen<br>Minuten |
| zunächst<br>0.8<br>ab $\alpha$ = 0.29<br>5.0         | 1.03                                                               |      |      |      |      | nach wenigen<br>Minuten |
|                                                      |                                                                    | 0.11 | 0.10 | 0.10 | 0.10 |                         |
| 5.0                                                  | 0.06                                                               | 0.06 | 0.06 | 0.07 | 0.07 | ca. 3.5 h               |

Verhalten bei 40 und 30 °C :

Eine Versuchsreihe bei 40 °C bzw. 30 °C vervollständigt das Bild. In der Abb. A-27 ist das Meßergebnis aufgetragen, das man erhält, wenn man zunächst 2 g KIS mit 0,2 ml FA bei

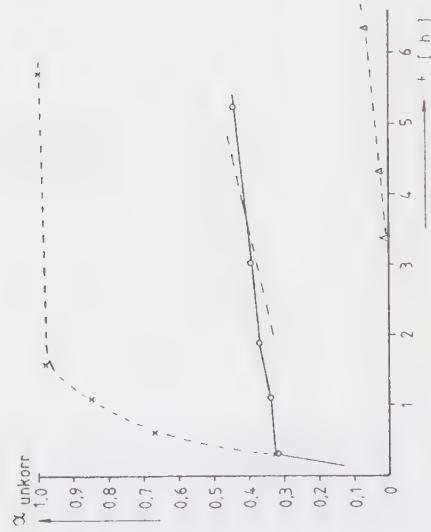


Abb. A-27

Verlauf der Intercalation von FA in KIS bei 40 °C

—○— ; zunächst 0,2 ml FA/2g KIS, nach Erreichen von  $\alpha=0,33$  auf 5 ml/2g KIS aufgefüllt.

Zum Vergleich sind 0,2 ml FA/2g KIS (—x—) und 5,0 ml FA/2g KIS (—Δ—) aufgetragen. Diese Kurve wird um die Zeit der Inkubationsperiode und die Zeit zur Erreichung des Reaktionsgrades  $\alpha=0,33$  nach links verschoben (---).

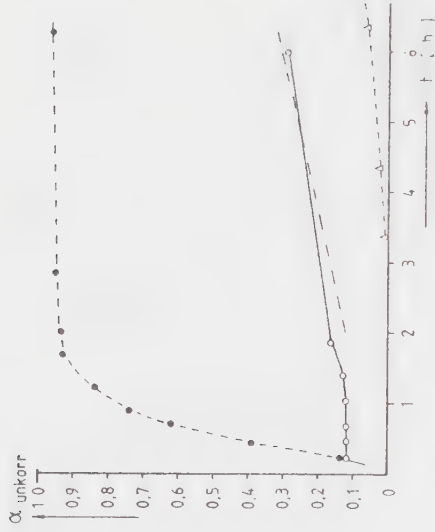


Abb. A-28

Verlauf der Intercalation von FA in KIS bei 40 °C

—○— ; zunächst 0,4 ml FA/2g KIS, nach Erreichen von  $\alpha=0,12$  auf 5 ml/2g KIS aufgefüllt.

Zum Vergleich sind 0,4 ml FA/2g KIS (—●—) und 5,0 ml FA/2g KIS (—Δ—) aufgetragen. Diese Kurve wird um die Zeit der Inkubationsperiode und die Zeit zur Erreichung des Reaktionsgrades  $\alpha=0,12$  nach links verschoben (---).

40 °C umgesetzt und dann nach Erreichen eines Reaktionsgrades von  $\alpha = 0,33$  weitere 4,8 ml FA zugibt. Wie in den vorhergehenden Versuchsreihen sinkt durch die Erhöhung der Menge des einen Reaktionspartners die Reaktionsgeschwindigkeit drastisch ab. Ein Vergleich mit der gestrichelten Linie zeigt, daß die Reaktion hier sogar langsamer wird als bei dem Versuch, in dem von Anfang an ein Mischungsverhältnis von 5 ml FA/2 g KIS eingestellt worden war. Der Unterschied ist allerdings nicht sehr groß. Er scheint aber außerhalb der experimentellen Fehlergrenze zu liegen.

Tab. A-13 Reaktionsgeschwindigkeit bei der Einlagerung von FA mit Kaolinit bei 40 °C  
( $\alpha$  : unkorrigiert)

| Reaktions-<br>bedingungen<br>(ml FA/2 g<br>Kaolinit) | $\frac{\Delta \alpha}{\Delta t}$ (h <sup>-1</sup> ) bei $\alpha =$ |      |      |      |      | Inkubations-<br>periode |
|------------------------------------------------------|--------------------------------------------------------------------|------|------|------|------|-------------------------|
|                                                      | 0.12                                                               | 0.2  | 0.33 | 0.4  | 0.5  |                         |
| 0.2                                                  | 1.06                                                               | 1.06 | 1.06 | 1.06 | 1.06 | nach wenigen<br>Minuten |
| zunächst<br>0.2<br>ab $\alpha = 0.33$<br>5.0         | 1.06                                                               | 1.06 |      | 0.02 | 0.03 | nach wenigen<br>Minuten |
| 0.4                                                  | 1.17                                                               | 1.17 | 1.17 | 0.85 | 0.85 | nach wenigen<br>Minuten |
| zunächst<br>0.4<br>ab $\alpha = 0.12$<br>5.0         | 1.17                                                               |      | 0.01 | 0.03 |      | nach wenigen<br>Minuten |
| 5.0                                                  | 0.02                                                               | 0.05 | 0.05 | 0.06 |      | ca 3.3 h                |

Beim Ausgangsmischungsverhältnis 0,4 ml FA/2 g KIS liegen die Verhältnisse wieder sehr ähnlich (Abb. A-28). In dieser Versuchsreihe wurden zusätzliche 4,6 ml FA/2 g KIS nach Erreichen eines Reaktionsgrades von  $\alpha = 0,12$  zugegeben. Die Erniedrigung der Reaktionsgeschwindigkeit ist drastisch. Der Vergleich mit der Reaktionsgeschwindigkeit, die man beobachtet, wenn von Anfang an 5 ml FA/2 g KIS eingesetzt werden, zeigt Übereinstimmung innerhalb der experimentellen Fehlergrenze.

Die Ergebnisse dieser Versuchsreihe bei 40 °C sind in der Tab. A-13 noch einmal übersichtlich zusammengefaßt.

Bei einer Reaktionstemperatur von 30 °C sind die Ergebnisse leicht abweichend. Die Abb. A-29 zeigt eine Meßreihe, in der zunächst mit einem Mischungsverhältnis 0,4 ml FA/2 g KIS begonnen wurde. Nach Erreichen von  $\alpha = 0,15$  wurden 4.6 ml FA/2 g KIS zusätzlich zugesetzt. Wie in den vorhergehenden Versuchsreihen sinkt die Reaktionsgeschwindigkeit bei dieser Verdünnung mit FA zwar drastisch ab; sie bleibt aber wesentlich höher als in der Versuchsreihe, in der von Anfang an ein Mischungsverhältnis 5 ml FA/2 g KIS eingestellt wurde (Tab. A-14).

Faßt man diese experimentellen Beobachtungen zusammen, so ergibt sich folgender allgemeiner Befund:

In allen Fällen wird die Reaktionsgeschwindigkeit beim weiteren Verdünnen mit der Gastkomponente, d. h. Formamid stark vermindert. Im Temperaturbereich zwischen 40 und 50 °C führt die Verzögerung zu Meßwerten, die innerhalb der experimentellen Fehlergrenze mit den Werten übereinstimmen, die man erhält, wenn von Anfang an ein Mischungsverhältnis 5 ml/2 g KIS eingestellt wird. Bei der höheren Temperatur (60 °C) und bei der niedrigeren Temperatur (30 °C) ist zwar die grundsätzliche Verringerung der Reaktionsgeschwindig-

keit bei der Verdünnung auf 5 ml FA/2 g KIS noch deutlich zu erkennen; die Reaktionsgeschwindigkeit bleibt aber in diesen Fällen größer als in dem Versuch, in dem das Mischungsverhältnis 5 ml FA/2 g KIS von Anfang an gewählt wurde.

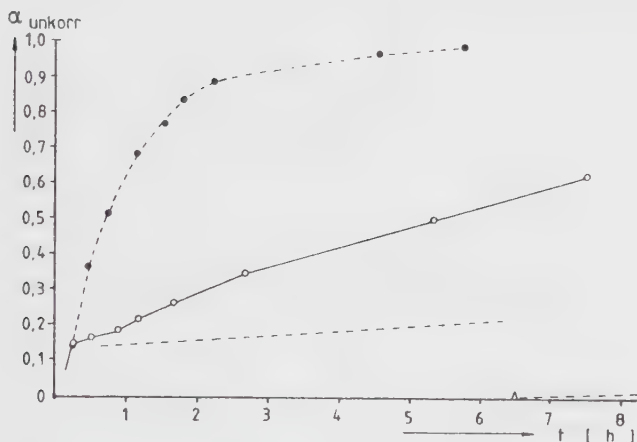


Abb. A-29

Verlauf der Intercalation von FA in KIS bei 30 °C

—○— ; zunächst 0,4 ml FA/2g KIS, nach Erreichen von

$\alpha = 0,15$  auf 5 ml/2g KIS aufgefüllt.

Zum Vergleich sind 0,4 ml FA/2g KIS (—●—) und 5,0 ml FA/2g KIS (—△—) aufgetragen. Diese Kurve wird um die Zeit der Inkubationsperiode und die Zeit zur Erreichung des Reaktionsgrades  $\alpha = 0,15$  nach links verschoben (—△—).

Tab. A-14 Reaktionsgeschwindigkeit bei der Einlagerung von FA in Kaolinit bei 30 °C  
( $\alpha$  : unkorrigiert)

| Reaktions-<br>bedingungen<br>(ml FA/2 g<br>Kaolinit) | $\frac{\Delta \alpha}{\Delta t}$ (h <sup>-1</sup> ) bei $\alpha$ = |      |      |      |      | Inkubations-<br>periode |
|------------------------------------------------------|--------------------------------------------------------------------|------|------|------|------|-------------------------|
|                                                      | 0.15                                                               | 0.2  | 0.3  | 0.4  | 0.5  |                         |
| 0.4                                                  | 1.10                                                               | 1.10 | 1.10 | 0.54 | 0.54 | nach wenigen<br>Minuten |
| zunächst<br>0.4                                      | 1.10                                                               |      |      |      |      | nach wenigen<br>Minuten |
| ab $\alpha$ = 0.15<br>5.0                            | 0.07                                                               | 0.07 | 0.09 | 0.08 | 0.08 |                         |
| 5.0                                                  | 0.01                                                               | 0.01 | 0.01 | 0.01 | 0.01 | ca. 6.5 h               |

7. Der Einfluß von H<sub>2</sub>O auf die Reaktion des Kaolinit mit Formamid und DMSO

Eine Deutung des komplexen Reaktionsverhaltens könnte darin liegen, daß die Reaktionsgeschwindigkeit bei der Intercalation vom Wassergehalt der Gastkomponente abhängt. Wenn unter den gewählten Trocknungsbedingungen die Wasserhaut auf der Kaolinitoberfläche nicht vollständig entfernt wurde, wird natürlich der Wassergehalt in der Gastkomponente d. h. das Verhältnis Wasser zu Gastkomponente um so größer, je weniger Gastkomponente eingesetzt wird. Wenn beispielsweise die verbliebene Wasserhaut auf der Kaolinitoberfläche 1 Gleichge-

wichtsprozent ausmachte, dann würde dies für ein Mischungsverhältnis 0,2 ml FA/2 g KIS bereits eine Wasser-Formamid-Mischung von 1 : 10 bedeuten. Bei einem Mischungsverhältnis von 2,0 ml FA/2 g KIS wäre das Volumenverhältnis  $H_2O$  : FA nur noch 1 : 100 und bei einem Mischungsverhältnis 5,0 ml FA/2 g KIS schließlich nur noch 1 : 250. Es war daher für die weitere Deutung entscheidend, experimentell den Einfluß des Wassergehaltes direkt zu messen.

Bereits Mai (1969) hat in seiner Dissertation darauf hingewiesen, daß die Einlagerung von DMSO sehr stark vom Wassergehalt abhängt, und daß reines DMSO langsamer reagiert als DMSO, das geringe Mengen Wasser enthält.

Einfluß des Wassers auf die Reaktion von Formamid mit Kaolinit:

In der folgenden Abb. A-30 sind Versuchsergebnisse für verschiedene FA-Wasser-Gemische zusammengestellt. Dabei ist der Reaktionsgrad als Funktion der Reaktionsdauer bei 50 °C aufgetragen. Das Mischungsverhältnis flüssiger Reaktant : Kaolinit betrug bei allen Versuchen 5 ml/2 g KIS.

Wie bei den früheren Untersuchungen von Mai zeigt sich auch hier, daß die Reaktionsgeschwindigkeit unter sonst gleichen Bedingungen mit steigendem Wassergehalt über ein Maximum läuft. Die Reaktion mit wasserfreiem FA verläuft am langsamsten. Auch bei 2,35 Gew.-% Wasser in der flüssigen Reaktionsmischung ist die Reaktionsgeschwindigkeit sehr klein. Sie steigt mit zunehmenden Wassergehalt stark an, erreicht zwischen 14,39 und 18,07 % ein Maximum und wird bei 25,55 % wieder deutlich langsamer.

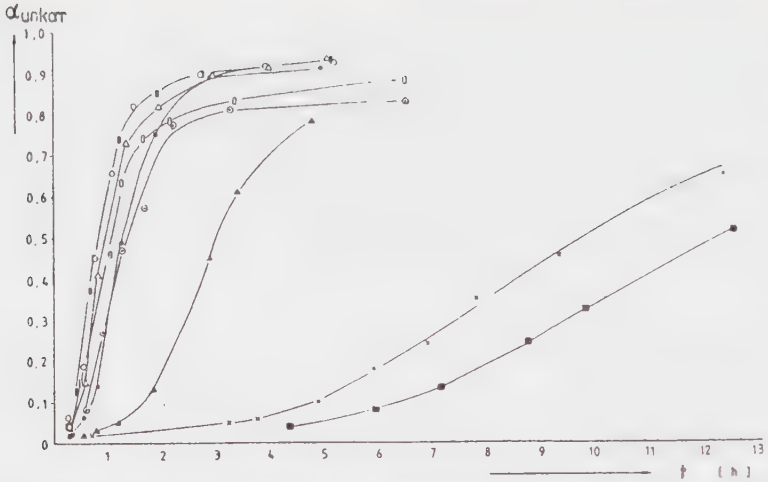


Abb. A-30 Einfluß des zunehmenden Wassergehalts auf den Verlauf der Intercalationsreaktion 5 ml Reaktant/2 g KIS bei 50 °C

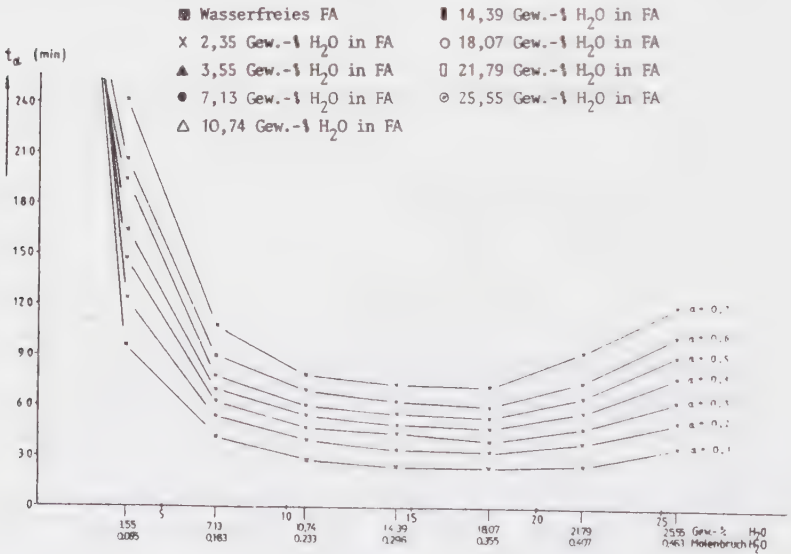


Abb. A-31 Abhängigkeit der Reaktionszeit vom Wassergehalt in 5 ml FA-Wassergemisch/2 g KIS bei 50 °C

Dieser Befund kann aus den Werten der Abb. A-31 sehr viel deutlicher ersehen werden. In dieser Abbildung ist als Funktion des Wassergehaltes die Zeit aufgetragen, die notwendig ist, um einen bestimmten Reaktionsgrad ( $\alpha$ ) zu erreichen. In der Abbildung sind sieben Kurven eingetragen für die Reaktionsgrade von  $\alpha = 0.1, 0.2, 0.3, 0.4, 0.5, 0.6$  und  $0.7$ . Es zeigt sich übereinstimmend für alle Reaktionsgrade, daß die Reaktionsgeschwindigkeit bei kleinen Wassergehalten außerordentlich stark zunimmt, d. h. die Zeit, die notwendig ist, um definierte Reaktionsgrade zu erreichen, wird wesentlich kürzer. Die rascheste Reaktion erhält man mit Wassergehalten zwischen 14,39 und 18,07 Gew.-%. Das Maximum in der Reaktionsgeschwindigkeit ist sehr breit. Es entspricht einem mittleren Molenbruch  $x_{H_2O} = 0,334$ . Ein Molenbruch von 0,334 bedeutet ein Molverhältnis  $H_2O : FA = 1 : 2$ . Daraus könnte man folgern, daß ein derartiges Assoziat oder Hydrat bevorzugt eingelagert wird.

In einer neuen Versuchsreihe wurde mit einem Wassergehalt der in der Nähe des Maximums der absoluten Reaktionsgeschwindigkeit liegt (10,74 Gew.-% = Molenbruch des Wassers 0,233) der Einfluß des Mischungsverhältnisses Reaktionslösung zu Kaolinit untersucht. Am Beispiel des Mischungsverhältnisses 5 ml FA/2 g KIS war in den Abb. A-30 und A-31 bereits gezeigt worden, daß durch Wasserzugabe die Reaktionsgeschwindigkeit sehr stark ansteigt.

In der Abb. A-32 ist dies noch einmal für den Fall der Verwendung von 5 ml flüssiger Reaktionslösung/2 g KIS dargestellt. Hier sind Reaktionskurven für reines FA und für FA mit 10,74 Gew.-%  $H_2O$  verglichen. Geht man zu einem Mischungsverhältnis 0,8 ml Reaktionslösung/2 g Kaolinit über (Abb. A-33), dann beobachtet man in der wasserhal-

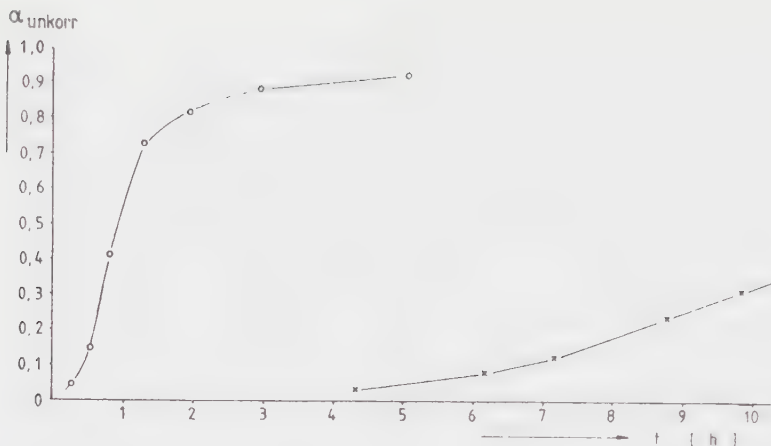


Abb. A-32

Vergleich der Intercalationsreaktion mit FA (wasserfrei) und FA-Wassergemisch in KIS bei 50 °C. ○ 5 ml FA-Wassergemisch (10,74 Gew.-% H<sub>2</sub>O); × 5 ml FA (wasserfrei)

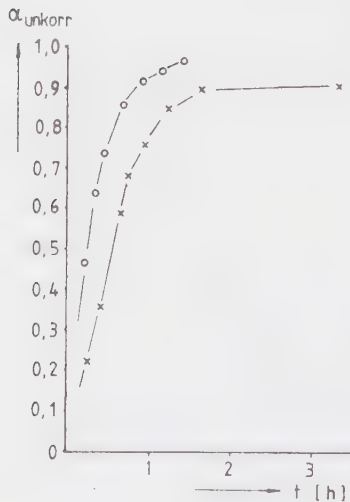


Abb. A-33

Vergleich der Intercalationsreaktion mit FA (wasserfrei) und FA-Wassergemisch in KIS bei 50 °C.

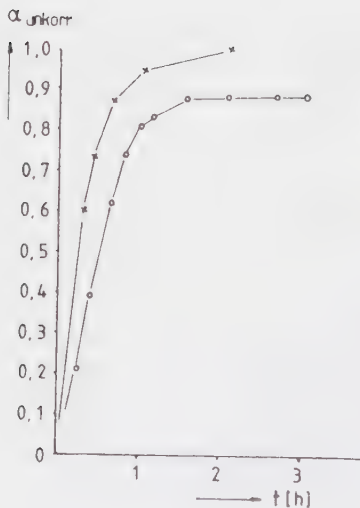
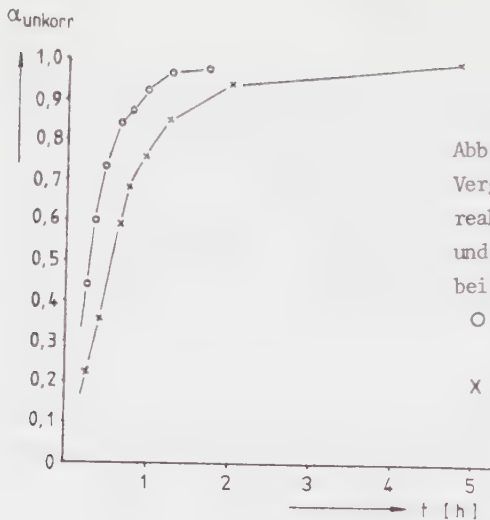
- 0,8 ml FA-Wassergemisch (10,74 Gew.-% H<sub>2</sub>O)
- × 0,8 ml FA (wasserfrei)

tigen Lösung auch noch eine erhöhte Reaktionsgeschwindigkeit. Der Unterschied gegenüber dem wasserfreien System ist aber nicht sehr groß. Die Unterschiede werden noch kleiner, wenn man ein Mischungsverhältnis von 0,4 ml Reaktionslösung auf 2 g Kaolinit einsetzt (Abb. A-34). Bei einem Mischungsverhältnis von 0,2 ml Reaktionslösung/2 g Kaolinit (Abb. A-35) kehren sich die Verhältnisse um. Hier wird die Reaktionsgeschwindigkeit durch die Wasserzugabe erniedrigt.

Die Ergebnisse sprechen dafür, daß der eingesetzte Kaolinit bei den angewandten Trocknungsbedingungen tatsächlich noch Wasser enthalten hat. Durch die Zugabe von zusätzlichen 10,74 Gew.-% Wasser wird offensichtlich der Molenbruch von 0,334 für  $H_2O$  und damit auch das Maximum der Reaktionsgeschwindigkeit überschritten.

In der Tab. A-15 sind die Reaktionszeiten für verschiedene Reaktionsgrade aufgeführt. In den angegebenen Zeiten ist die Inkubationsperiode mit enthalten. Diese Inkubationsperiode ist aber mit Ausnahme des Systems 5 ml FA/2 g KIS außerordentlich klein. Ihre Vernachlässigung bringt einen Fehler von weniger als 3 %.

Bei dem System 5 ml FA/2 g KIS dagegen ist die Inkubationsperiode sehr lange. Deshalb sind für dieses Beispiel in Klammern jeweils die Werte nach Abzug der Inkubationsperiode mit angegeben. Man erkennt, daß bei Mischungsverhältnissen von 0,2 (ohne Wasserzugabe), 0,4 und 0,8 ml FA/2 g KIS mit jeweils wasserhaltigem Formamid (10,74 Gew.-%  $H_2O$ ) die kürzesten Reaktionszeiten erreicht werden. Die Meßwerte sind innerhalb der Fehlergrenze gleich und praktisch identisch mit den Werten, die bei einem Mischungsverhältnis 0,2 ml/2 g KIS ohne weiteren Wasserzusatz erhalten werden. Bei einem Mischungsverhältnis 5 ml FA/2 g KIS werden auch dann wesentlich längere Zeiten benötigt, wenn man den Wassergehalt einstellt, in dem das Maximum der



Tab. A-15 Abhängigkeit der Reaktionszeit vom Mischungsverhältnis und Wassergehalt bei der Intercalation von FA in KIS bei 50 °C  
( $\alpha$  : unkorrigiert)

| Mischungsverhältnis<br>(ml FA/2 g Kaolinit) | Reaktionszeit $t_{\alpha}$ (min) für $\alpha =$ |              |              |              |              |              |
|---------------------------------------------|-------------------------------------------------|--------------|--------------|--------------|--------------|--------------|
|                                             | 0.2                                             | 0.3          | 0.4          | 0.5          | 0.6          | 0.7          |
| 0.2                                         |                                                 | 9            | 12           | 16           | 19           | 27           |
| 0.2*                                        |                                                 | 18           | 23           | 30           | 37           | 45           |
| 0.4                                         |                                                 | 20           | 26           | 33           | 36           | 45           |
| 0.4*                                        |                                                 | 9            | 11           | 18           | 21           | 27           |
| 0.8                                         |                                                 | 19           | 26           | 32           | 39           | 48           |
| 0.8*                                        |                                                 | 9            | 12           | 15           | 18           | 24           |
| 5.0                                         | 489<br>(279)                                    | 576<br>(366) | 660<br>(450) | 745<br>(535) | 828<br>(618) | 915<br>(705) |
| 5.0*                                        | 39                                              | 47           | 54           | 60           | 69           | 78           |
| 5.0**                                       | 35                                              | 40           | 48           | 54           | 61           | 72           |

\* 10.74 Gew.-% Wasser im Formamid

\*\* 18.07 Gew.-% Wasser im Formamid

Reaktionsgeschwindigkeit liegt. Die Reaktionszeiten sind für die kleinen Reaktionsgrade 0,2 bis 0,3 etwa um den Faktor 5 länger. Der Unterschied vermindert sich etwas bei höheren Reaktionsgraden und sinkt etwa auf den Faktor 3 ab.

Die hier dargestellte Versuchsserie beweist eindeutig, daß die Reaktionsgeschwindigkeit vom Mischungsverhältnis Gastkomponente zu Wirtsgitter abhängt. Die Unterschiede nach der Korrektur für eingeschlepptes Wasser sind zwar nicht mehr so groß wie in den ursprünglichen Meßkurven, eindeutig bleibt jedoch, daß bei einem großen Überschuß von FA bei einem Wassergehalt, der dem Maximum der Reaktionsgeschwindigkeit entspricht, die Reaktionsgeschwindigkeit noch wesentlich langsamer ist als etwa bei einem Mischungsverhältnis 0,2 ml/2 g KIS oder bei einem Mischungsverhältnis 0,4 ml/2 g KIS oder 0,8 ml/2 g KIS.

Für eine erschöpfende Diskussion fehlen exakte Messungen über den Einfluß von Wasser auf die Keimbildungsreaktion bzw. auf die Länge der Inkubationsperiode. Aus den vorliegenden Ergebnissen kann nicht mit Sicherheit gefolgert werden, ob ein Mindestwassergehalt notwendig ist, damit die Inkubationsperiode sehr kurz wird.

Es könnte sein, daß Wasserspuren schon ausreichen, um die Inkubationsperiode zu verkürzen. Für diese Annahme könnte man als Indiz nehmen, daß beim Überschreiten des optimalen Wassergehaltes die Inkubationsperiode weitgehend verschwindet. Bei Gegenwart von Wasser scheint auch das Mischungsverhältnis nicht mehr auf die Inkubationsperiode einzuwirken. Auch im System 5 ml wasserhaltiges FA/2 g KIS wird die Inkubationsperiode vernachlässigbar kurz, obwohl die Reaktionszeiten um den Faktor 5 bis 3 länger sind als bei kleineren Mischungsverhältnissen.

Ein scheinbarer Widerspruch ergibt sich zu den Ergebnissen, die in den Abb. A-36 und A-37 dargestellt sind. Bei der Versuchsserie der Abb. A-36 ist die Reaktionsgeschwindigkeit bei einem Mischungsverhältnis von 0,4 ml FA mit einem Wassergehalt von 10,74 Gew.-%/2g KIS kleiner verglichen mit der Reaktivität, wenn zunächst unter den gleichen Reak-

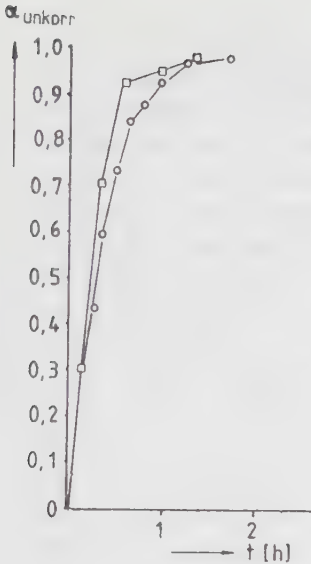


Abb. A-36

Reaktionsverlauf bei der Einlagerung von  
FA-Wassergemisch (10,74 Gew.-%  $H_2O$ )  
in KIS bei 50 °C.

□ zunächst 0,4 ml FA-Wassergemisch/2g  
KIS, nach Erreichen von  $\alpha = 0,3$  auf  
5 ml FA-Wassergemisch/2g KIS aufgefüllt.

Zum Vergleich,

○ 0,4 ml FA-Wassergemisch/2g KIS

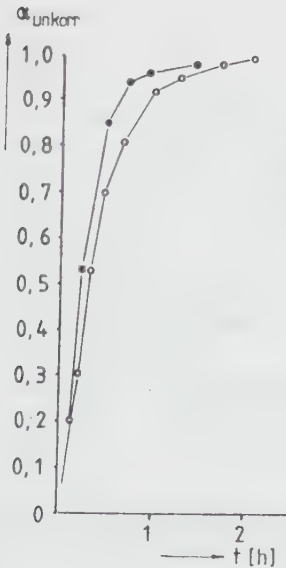


Abb. A-37

Reaktionsverlauf bei der Einlagerung von  
FA-Wassergemische (16,7 Gew.-%  $H_2O$ ) in  
KIS bei 50 °C.

● zunächst 0,4 ml FA-Wassergemisch/2g  
KIS, nach Erreichen von  $\alpha = 0,2$  auf  
5 ml FA-Wassergemisch/2g KIS aufgefüllt.

Zum Vergleich,

○ 0,4 ml FA-Wassergemisch/2g KIS

tionsbedingungen bis zu einem Reaktionsgrad von  $\alpha = 0,3$  anreagiert wird und dann durch Zugabe von weiteren 4,6 ml FA, das 10,74 Gew.-% Wasser enthält, auf 5 ml Reaktant aufgefüllt wird. Die Unterschiede liegen hier an der experimentellen Fehlergrenze. Beim Auffüllen auf 5 ml scheint die Reaktion noch etwas rascher zu verlaufen als bei dem Versuch, in dem das kleinere Mischungsverhältnis während der ganzen Reaktionsdauer aufrechterhalten wird. Ganz ähnlich sind die Ergebnisse in der Abb. A-37. Sie unterscheiden sich von der Versuchsserie der Abb. A-36 nur in zwei Punkten. An Stelle einer FA/H<sub>2</sub>O Mischung mit 10,74 Gew.-% Wasser wurde hier FA mit 16,7 Gew.-% Wasser verwendet. Darüber hinaus wurden zu dem Mischungsverhältnis 0,4 ml Reaktant/2 g KIS die weiteren 4,6 ml wäßrige FA-Lösung bereits nach Erreichen eines Reaktionsgrades von  $\alpha = 0,2$  zugegeben. In allen Fällen betrug die Reaktionstemperatur 50 °C.

Ein Vergleich mit der beobachteten Reaktionsgeschwindigkeit, die man mißt, wenn von Anfang an zu 2 g KIS 5 ml wasserhaltiges FA bei der gleichen Temperatur zugegeben werden zeigt, daß hier die Reaktion bei dieser stufenweisen Zugabe deutlich rascher ist. Die Inkubationsperiode selbst kann dafür nicht verantwortlich sein, denn es ist auch die Steigung der Reaktionskurven unterschiedlich. Man muß also an dieser Stelle überlegen, ob die experimentelle Fehlergrenze unter Umständen sehr viel größer ist, als dies bisher angenommen wurde, und daß die Abweichungen innerhalb der Fehlergrenze liegen. Ehe diese Diskussion fortgeführt wird, sollen zunächst weitere Meßergebnisse mit DMSO dargestellt werden.

Einfluß von Wasser auf die Reaktion von DMSO mit Kaolinit :

Der Einfluß von Wasser wirkt sich auf die Reaktivität des Kaolinitis mit DMSO sehr ähnlich aus wie auf die Reaktivi-

tät mit FA. In der Abb. A-38 sind Versuchsergebnisse für verschiedene DMSO-Wasser-Gemische (flüssiger Reaktant) bei 60 °C zusammengestellt. Als Mischungsverhältnis waren auch hier immer 5 ml DMSO bzw. DMSO-H<sub>2</sub>O-Mischung/2 g KIS vorgegeben worden. Auch hier durchläuft die Reaktionsgeschwindigkeit unter sonst gleichen Bedingungen mit steigendem Wassergehalt ein Maximum. Darauf hatte schon früher G. Mai (1969) in seiner Dissertation hingewiesen.

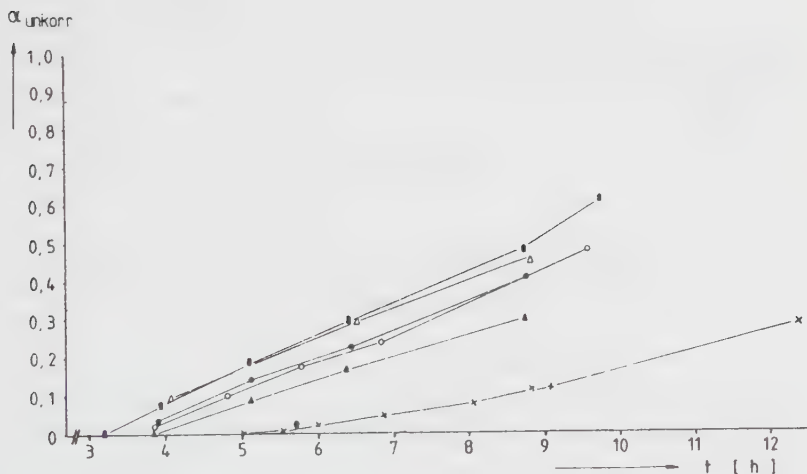


Abb.A-38 Einfluß des zunehmenden Wassergehalts auf den Verlauf der Intercalationsreaktion 5 ml Reaktant/2 g KIS bei 60 °C

- |                                        |                                         |
|----------------------------------------|-----------------------------------------|
| X wasserfreies DMSO                    | ■ 11,02 Gew.-% H <sub>2</sub> O in DMSO |
| ▲ 3,65 Gew.-% H <sub>2</sub> O in DMSO | △ 14,74 Gew.-% H <sub>2</sub> O in DMSO |
| ● 7,32 Gew.-% H <sub>2</sub> O in DMSO | ○ 18,50 Gew.-% H <sub>2</sub> O in DMSO |

Um diesen Befund deutlicher herauszustellen, wurde in der Abb. A-39 die Zeit, die notwendig ist, um einen bestimmten Reaktionsgrad ( $\alpha = 0.1, 0.2, 0.3, 0.4$ ) zu erreichen, als Funktion des Wassergehalts aufgetragen. Die rascheste Reaktion erhält man hier mit Wassergehalten zwischen 11,02 und 14,74 %. Die Reaktionszeit durchläuft ein Minimum, das nicht breit ist wie bei Verwendung von FA/H<sub>2</sub>O-Mischungen. Der H<sub>2</sub>O-Gehalt im Minimum entspricht annähernd einem Molenbruch  $H_2O=0,400$ , also einem Molverhältnis  $H_2O : DMSO = 2 : 3$ . Daraus drängt sich der Schluß auf, daß wie im Fall des FA/H<sub>2</sub>O-Gemisches ein bestimmtes Assoziat (= Hydrat) bevorzugt eingelagert wird.

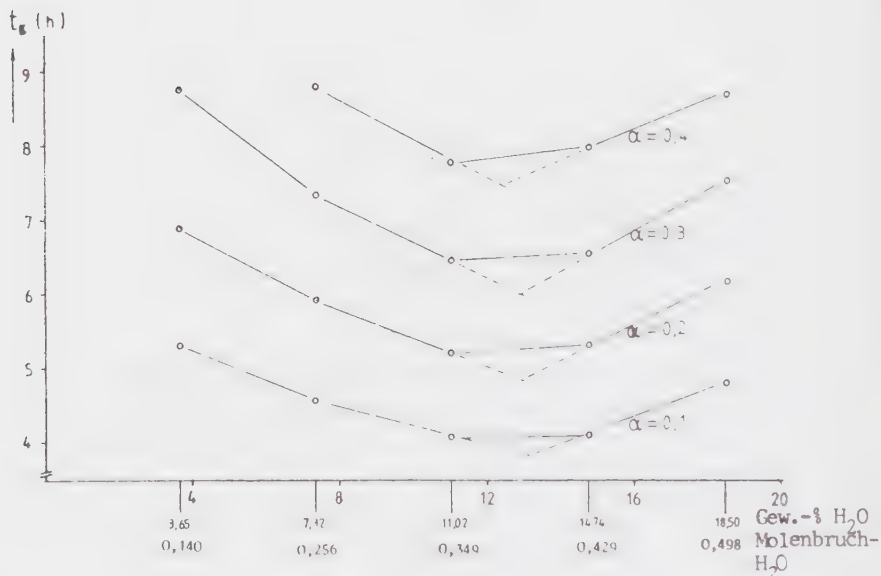


Abb. A-39 Abhängigkeit der Reaktionszeit vom Wassergehalt in 5 ml DMSO-Wassergemisch/2 g KIS bei 60 °C

In den Abb. A-40 bis A-43 ist der Einfluß des Mischungsverhältnisses wasserhaltiges DMSO zu Kaolinit auf die Reaktionsgeschwindigkeit dargestellt. Als wasserhaltiges DMSO wurde eine Mischung mit 11,02 Gew.-% Wasser verwendet. Dieser Wassergehalt liegt noch nicht ganz am Maximum der Reaktionsgeschwindigkeit, er liegt aber schon sehr nahe daran.

Bei einem Mengenverhältnis 5 ml DMSO/2 g KIS ist die Reaktionsgeschwindigkeit bei einem Wassergehalt von 11,02 % wesentlich größer als im wasserfreien System (Abb. A-40). Auch bei einem Mengenverhältnis von 0,8 ml Reaktionslösung/2 g KIS verläuft die Reaktion noch rascher als im wasserfreien System bei einem Verhältnis 0,8 ml DMSO/2 g KIS (Abb. A-41). Bei einem Mengenverhältnis von 0,4 ml (Abb. A-42) kehren sich die Verhältnisse um, d. h. der 11,02 %ige Wassergehalt erniedrigt die Reaktionsgeschwindigkeit; bei einem Mischungsverhältnis von 0,2 ml (Abb. A-43) ist diese Erniedrigung besonders ausgeprägt.

In der Tab. A-16 sind die Reaktionszeiten über verschiedene Reaktionsgrade und die verwendeten Mischungsverhältnisse DMSO/KIS bzw. wasserhaltiges DMSO/KIS zusammengestellt. Im Gegensatz zu der Reaktion mit dem FA ist im vorliegenden Falle die Inkubationsperiode zum Teil sehr beachtlich. Sie ist besonders groß, wenn wasserfreies DMSO verwendet wird. In wasserhaltigen DMSO-Proben spielt sie nur eine Rolle bei einem Mischungsverhältnis 5 ml/2 g und einem Wassergehalt von 11,02 Gew.-%. Aus diesem Grunde sind in der Tab. A-16 jeweils direkt die absoluten Reaktionszeiten in Minuten angegeben, die zur Erreichung des betreffenden Reaktionsgrades notwendig waren. Darunter sind in Klammern die Zeiten angeführt, die sich ergeben, wenn man die Inkubationsperiode subtrahiert.

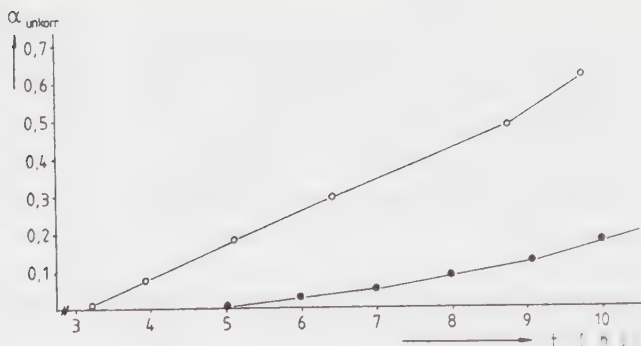


Abb. A-40

Vergleich der Intercalationsreaktion mit DMSO (wasserfrei) und DMSO-Wassergemisch in KIS bei 60 °C. ○ 5 ml DMSO-Wassergemisch (11,02 Gew.-% H<sub>2</sub>O); ● 5 ml DMSO (wasserfrei)

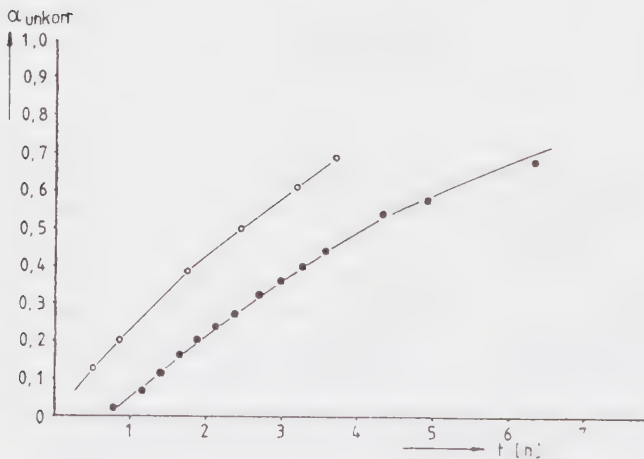


Abb. A-41

Vergleich der Intercalationsreaktion mit DMSO (wasserfrei) und DMSO-Wassergemisch in KIS bei 60 °C. ○ 0.8 ml DMSO-Wassergemisch (11,02 Gew.-% H<sub>2</sub>O); ● 5 ml DMSO (wasserfrei)

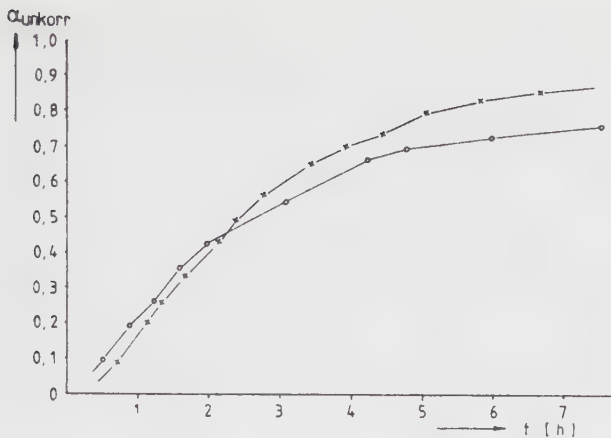


Abb. A-42

Vergleich der Intercalationsreaktion mit DMSO (wasserfrei) und DMSO-Wassergemisch in KIS bei 60 °C. × 0,4 ml DMSO (wasserfrei); o 0,4 ml DMSO-Wassergemisch (11,02 Gew.-% H<sub>2</sub>O)

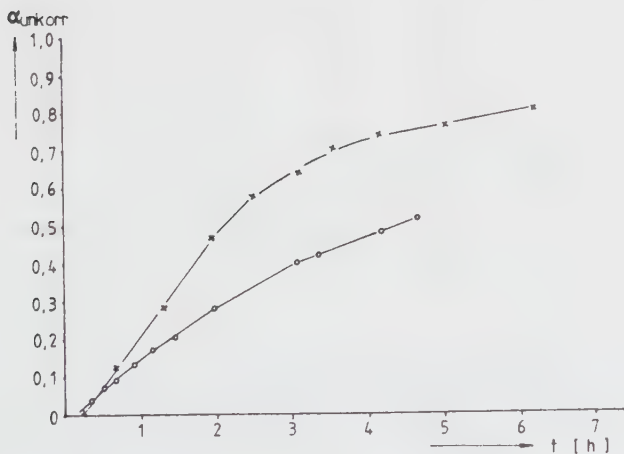


Abb. A-43

Vergleich der Intercalationsreaktion mit DMSO (wasserfrei) und DMSO-Wassergemisch in KIS bei 60 °C. × 0,2 ml DMSO (wasserfrei); o 0,2 ml DMSO-Wassergemisch (11,02 Gew.-% H<sub>2</sub>O)

Tab. A-16 Abhängigkeit der Reaktionszeit vom Mischungsverhältnis und Wassergehalt bei der Intercalation von DMSO in KIS bei 60 °C  
(  $\alpha$  : unkorrigiert)

| Mischungsverhältnis<br>(ml DMSO/<br>2 g KIS) | Reaktionszeit $t_{\alpha}$ (min.) für $\alpha =$ |              |              |              |              |              |
|----------------------------------------------|--------------------------------------------------|--------------|--------------|--------------|--------------|--------------|
|                                              | 0.1                                              | 0.2          | 0.3          | 0.4          | 0.5          | 0.6          |
| 0.2                                          | 34<br>(24)                                       | 58<br>(48)   | 81<br>(71)   | 104<br>(94)  | 128<br>(118) |              |
| 0.2*                                         | 45                                               | 88           | 132          | 185          | 265          |              |
| 0.4                                          | 45<br>(27)                                       | 69<br>(51)   | 92<br>(74)   | 116<br>(98)  | 144<br>(126) | 177<br>(159) |
| 0.4*                                         | 30                                               | 55           | 80           | 105          | 159          | 216          |
| 0.8                                          | 80<br>(45)                                       | 114<br>(79)  | 152<br>(117) | 196<br>(161) | 240<br>(205) | 308<br>(273) |
| 0.8*                                         | 27                                               | 52           | 80           | 105          | 147          | 186          |
| 5.0                                          | 510<br>(210)                                     | 630<br>(330) | 750<br>(450) | 864<br>(564) |              |              |
| 5.0*                                         | 246<br>(51)                                      | 311<br>(116) | 385<br>(190) | 462<br>(267) | 532<br>(337) |              |
| 5.0**                                        | 229                                              | 291          | 360          | 448          |              |              |

\* 11.02 Gew.-% Wasser im DMSO

\*\* 13.3 Gew.-% Wasser im DMSO

Insgesamt ergibt sich bei Berücksichtigung der Inkubationsperioden wieder ein ähnliches Bild wie bei den Versuchen mit wasserhaltigem FA. Berücksichtigt man die Inkubationsperiode, dann wird bei einem Mischungsverhältnis 0,4 ml/2 g die Reaktionsgeschwindigkeit durch das wasserhaltige DMSO nur mehr geringfügig verzögert, bei einem Mischungsverhältnis 0,2 ml/2 g dagegen außerordentlich stark. Die Reaktionszeit wird fast verdoppelt. Dies bedeutet, daß der Wassergehalt des getrockneten Kaolinites so groß sein muß, daß nach Zugabe des wasserfreien DMSO der Wassergehalt über den Wert für das Maximum der Reaktionsgeschwindigkeit hinaus steigen muß.

Beim Mischungsverhältnis 0,4 ml/2 g KIS wird annähernd der optimale Wassergehalt erreicht. Bei Zugabe von wasserhaltigem DMSO wird die Reaktionsgeschwindigkeit bereits geringfügig erniedrigt. Nimmt man für die einzelnen Mischungsverhältnisse die Reaktionszeiten für die rascheste Reaktion, dann sind sie für die Mischungsverhältnisse 0,2 ml/2 g, 0,4 ml/2 g und 0,8 ml/2 g annähernd gleich. Beim Mischungsverhältnis 0,8 ml/2 g werden die kürzesten Reaktionszeiten nur noch beobachtet, wenn man das wasserhaltige DMSO verwendet. Die Reaktionszeiten mit dem Mischungsverhältnis 5 ml/2 g sind dagegen etwa um den Faktor 2 bis 2,5 größer. Zu beachten ist, daß bei diesem großen Mischungsverhältnis trotz des Wassergehaltes auch noch eine relativ lange Inkubationszeit auftritt.

Ein scheinbarer Widerspruch ergibt sich bei der Einlagerung von wasserhaltigem DMSO, wenn man in gesonderten Versuchsserien zunächst mit dem Mischungsverhältnis 0,4 ml/2 g KIS beginnt, und dann nach Erreichen eines definierten Reaktionsgrades auf 5 ml/2 g KIS auffüllt. Die Abb. A-44 und A-45 zeigen entsprechende Ergebnisse. In der Abb. A-44 wurde von Anfang an mit einem Wassergehalt von 11,02 Gew.-% bei 60 °C gearbeitet, bei der Versuchsserie in der Abb. A-45 mit einem Wassergehalt von 13,3 Gew.-%.

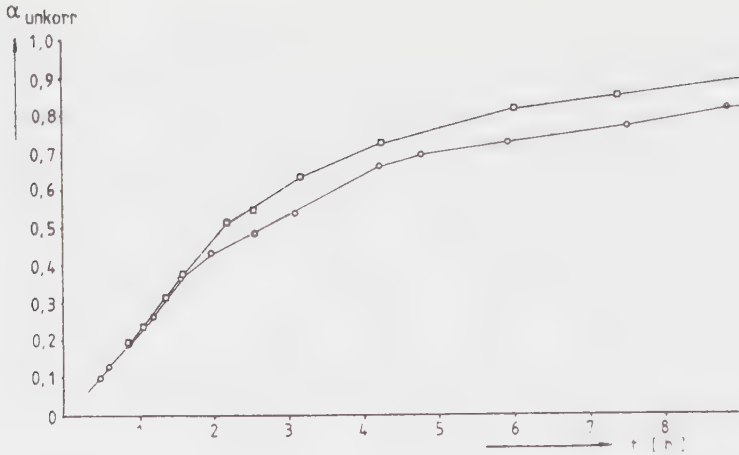


Abb. A-44

Reaktionsverlauf bei der Einlagerung von DMSO-Wassergemisch (11,02 Gew.-%  $H_2O$ ) in KIS bei 60 °C. □ Zunächst 0,4 ml DMSO-Wassergemisch/2g KIS, nach Erreichen von  $\alpha = 0,2$  auf 5 ml DMSO-Wassergemisch/2g KIS aufgefüllt; Zum Vergleich, ○ 0,4 ml DMSO-Wassergemisch/2g KIS

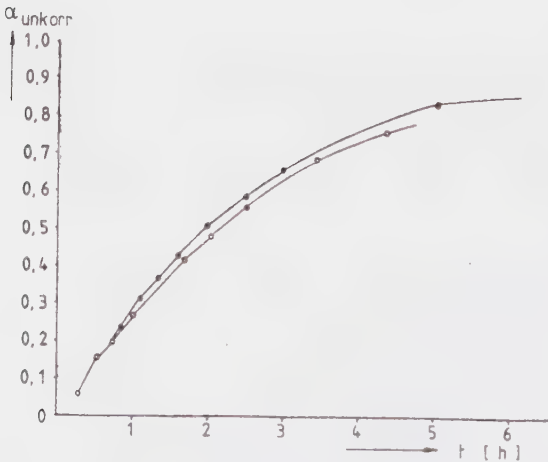


Abb. A-45

Reaktionsverlauf bei der Einlagerung von DMSO-Wassergemisch (13,3 Gew.-%  $H_2O$ ) in KIS bei 60 °C.

● Zunächst 0,4 ml DMSO-Wassergemisch/2g KIS, nach Erreichen von  $\alpha = 0,2$  auf 5 ml DMSO-Wassergemisch/2g KIS aufgefüllt. Zum Vergleich, ○ 0,4 ml DMSO-Wassergemisch/2g KIS

Mit dem kleineren Wassergehalt führt die stufenweise Zugabe (Zugabe nach Erreichen eines Reaktionsgrades von 20 %) sogar zu einer etwas rascheren Reaktion. Dies ist an sich verständlich, denn offensichtlich ist hier der Wassergehalt des Kaolints selbst so groß, daß bei einem Mischungsverhältnis 0,4 ml wasserhaltiges DMSO/2 g der optimale Wassergehalt für das Maximum der Reaktionsgeschwindigkeit schon überschritten war. Durch die Verdünnung mit weiteren 4,6 ml wasserhaltigem DMSO kommt man näher an den idealen Wassergehalt für die maximale Reaktionsgeschwindigkeit heran. Bei dem von Anfang an größeren Wassergehalt, nämlich 13,3 Gew.-% unterscheidet sich die stufenweise Auffüllung nicht von der Reaktion, in der über die ganze Reaktion hinweg nur 0,4 ml Lösung verwendet worden waren. In beiden Fällen ist die Reaktion bei der stufenweisen Zugabe des wasserhaltigen DMSO rascher als bei der von 5 ml Reaktionslösung von Anfang an. Es müssen also auch hier wieder besondere Verhältnisse vorliegen, die diese Unterschiede bedingen.

Um zu gesicherten Aussagen zu gelangen, wurde daher in einer neuen Versuchsserie der umgekehrte Weg beschritten. Der Kaolinit wurde in allen Fällen von Anfang an mit 5 ml DMSO/2 g KIS versetzt, dann wurde aber so rasch wie möglich aus dem Reaktionsgemenge DMSO abgesaugt. In der Versuchsserie (1) wurden auf diese Weise 3 ml DMSO entfernt, in der Versuchsserie (2) 3,6 ml DMSO. Im vorliegenden Falle wurde wasserfreies DMSO verwendet. Der Kaolinit sollte in allen Fällen (von den Trocknungsbedingungen herrührend) den gleichen Wassergehalt enthalten haben. Dieses Wasser wurde mit der gleichen Menge, nämlich 5 ml DMSO verdünnt, dann wurde diese Lösung abgesaugt, so daß also eine Störung oder Unterschiede in den verschiedenen Versuchsreihen durch unterschiedliche Wassergehalte ausgeschlossen waren.

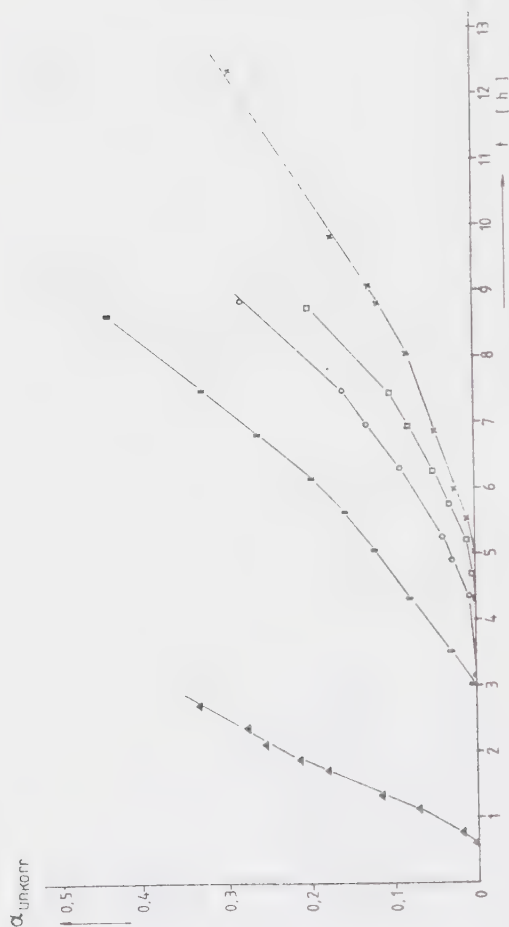


Abb. A-46 Verlauf der Intercalationsreaktion DMSO(wasserrtet) / 2 g KIS  
bei 60 °C

O Beginn mit 5 ml/2 g KIS, dann sofort 3,6 ml DMSO abgesaugt

auf ein Mischungsverhältnis 1,4 ml DMSO/2g KIS

□ Beginn mit 5 ml DMSO/2g KIS, dann sofort 3,0 ml DMSO abgesaugt

auf ein Mischungsverhältnis 2,0 ml DMSO/2g KIS

Zum Vergleich ▲ 0,8 ml DMSO/2g KIS; ■ 3,0 ml DMSO/2g KIS;

X 5.0 ml DMSO/2g KIS

Die Ergebnisse sind in der Abb. A-46 zusammengefaßt. Zum Vergleich sind Reaktionskurven eingezeichnet, bei denen von Anfang an nur 0,8 ml/2 g KIS, 3,0 ml/2 g KIS und 5,0 ml/2 g KIS zugegeben worden waren. Die beiden hier behandelten Versuchsreihen enthielten nach dem Absaugen des überschüssigen DMSO 1,4 ml bzw. 2,0 ml DMSO/2 g KIS. Es zeigt sich, daß sich mit dem Mischungsverhältnis hier die Größe der Inkubationsperiode sehr systematisch verändert. Je größer das Mischungsverhältnis ist, desto länger wird die Inkubationsperiode. Das gilt auch für die Versuche, bei denen zunächst mit 5 ml gearbeitet und dann überschüssiges DMSO abgesaugt worden war. Es wird aber hier nicht nur die Inkubationsperiode durch das Mischungsverhältnis beeinflusst, sondern auch die absolute Reaktionsgeschwindigkeit.

In der Tab. A-17 sind die Reaktionsgeschwindigkeiten, also  $\frac{\Delta\alpha}{\Delta t}$  für den Bereich des Reaktionsgrades  $0,04 \leq \alpha \leq 0,20$  zusammengestellt.

Tab. A-17    Reaktionsgeschwindigkeit in Abhängigkeit von den Reaktionsbedingungen bei 60 °C

Reaktionsbedingungen:

I   : 0,8 ml DMSO/2 g KIS

II  : Beginn mit 5,0 ml DMSO/2 g KIS; innerhalb einer Minute 3,6 ml DMSO abgesaugt auf ein Mischungsverhältnis 1,4 ml DMSO/2 g KIS

III: Beginn mit 5,0 ml DMSO/2 g KIS; innerhalb einer Minute 3,0 ml DMSO abgesaugt auf ein Mischungsverhältnis 2,0 ml DMSO/2 g KIS

IV  : 0,3 ml DMSO/2 g KIS

V   : 5,0 ml DMSO/2 g KIS

Tab. A-17 (Fortsetzung) Reaktionsgeschwindigkeit in  
Abhängigkeit von den Reaktionsbedingungen bei  
60 °C (  $\alpha$  : unkorrigiert)

| Bereich der<br>Reaktions-<br>grade | $\frac{\Delta \alpha}{\Delta t}$ (h <sup>-1</sup> ) bei Mischungsverhältnis<br>(ml DMSO/2 g KIS) |                          |                           |                   |                   |
|------------------------------------|--------------------------------------------------------------------------------------------------|--------------------------|---------------------------|-------------------|-------------------|
|                                    | I<br>(0,8)                                                                                       | II<br>(5 - 3,6<br>= 1,4) | III<br>(5 - 3,0<br>= 2,0) | IV<br>(3,0)       | V<br>(5,0)        |
| 0,04 ≤ $\alpha$ < 0,08             | 0,13 <sub>3</sub>                                                                                | 0,04 <sub>7</sub>        | 0,04 <sub>1</sub>         | 0,06 <sub>0</sub> | 0,02 <sub>8</sub> |
| 0,08 ≤ $\alpha$ < 0,12             | 0,15 <sub>0</sub>                                                                                | 0,05 <sub>7</sub>        | 0,05 <sub>3</sub>         | 0,06 <sub>0</sub> | 0,04 <sub>0</sub> |
| 0,12 ≤ $\alpha$ < 0,16             | 0,17 <sub>1</sub>                                                                                | 0,06 <sub>0</sub>        | 0,07 <sub>5</sub>         | 0,06 <sub>2</sub> | 0,05 <sub>3</sub> |
| 0,16 ≤ $\alpha$ < 0,20             | 0,17 <sub>1</sub>                                                                                | 0,08 <sub>3</sub>        | 0,08 <sub>0</sub>         | 0,08 <sub>6</sub> | 0,05 <sub>0</sub> |

## 8. Abschließende Betrachtung

Bei der Zusammenfassung der in den vorstehenden Abschnitten dargestellten Ergebnisse ergibt sich für die Interkalationsreaktion in Kaolinit folgendes Bild:

- 1) Die Interkalationsreaktion wird in den Anfangsstadien im wesentlichen durch die Keimbildungsreaktion bestimmt. Wenn das Mengenverhältnis Gastkomponente/Wirtsgitter an der unteren Grenze des Wertes liegt, der für eine quantitative Reaktion erforderlich ist, bleibt diese Phasengrenzreaktion bis zu sehr hohen Reaktionsgraden geschwindigkeitsbestimmend. In solchen Fällen erhält man die Interkalationskomplexe als nichtstöchiometrische Verbindungen mit einer Zusammensetzung, die an der unteren Grenze des Phasenbereiches liegt.

- 2) Bei der Verwendung eines Überschusses an Gastkomponente wird die Reaktion nur in den Anfangsstadien durch die Phasengrenzreaktion bestimmt.

Bei hohen Reaktionsgraden lassen sich die Ergebnisse darstellen als diffusionsbestimmte Reaktion. Für den Zusammenhang zwischen Reaktionsgrad und Reaktionszeit ergibt sich Linearität, wenn man 2-dimensionale Diffusion in einen Kristall ansetzt.

- 3) Die exakte Verfolgung der Intercalationsreaktion bereitet experimentell erhebliche Schwierigkeiten. Als größter Störfaktor erwies sich der Einfluß des Wassergehaltes auf die Reaktionsgeschwindigkeit.

Sowohl mit Formamid (FA) wie auch mit Dimethylsulfoxid (DMSO) verläuft die Reaktion mit der wasserfreien Komponente langsamer als bei definierten kleinen Wassergehalten. In Abhängigkeit vom Wassergehalt ergibt sich ein Maximum der Reaktionsgeschwindigkeit.

- 4) Dieses Maximum der Reaktionsgeschwindigkeit liegt bei der Einlagerung von FA bei einem Molverhältnis  $H_2O : FA = 1 : 2$ , bei der Einlagerung von DMSO bei einem Molverhältnis von  $H_2O : DMSO = 2 : 3$ .
- 5) Da es außerordentlich schwierig ist, das Wasser von der äußeren Oberfläche des Kaolinites quantitativ so zu entfernen, daß eine über einen Protonen-Wanderungsmechanismus verlaufende Wasserabspaltung aus den OH-Gruppen mit Sicherheit auszuschließen ist, sind die experimentellen Werte häufig mit Fehlern durch eingeschlepptes Wasser behaftet.

- 6) In der vorliegenden Arbeit wurde versucht, den störenden Wassereinfluß zu eliminieren, indem einmal möglichst wasserfrei gearbeitet wurde und zum anderen mit Wassergehalten in der Nähe des Maximums der Reaktionsgeschwindigkeit. Auch aus diesen Versuchsreihen ergibt sich ein deutlicher Zusammenhang zwischen der Reaktionsgeschwindigkeit und dem Mischungsverhältnis Gastkomponente/Wirtsgitter.
- 7) Die Reaktionsgeschwindigkeit ist bei kleinem Mischungsverhältnis Gastkomponente/Wirtsgitter von diesem Mischungsverhältnis abhängig und umso rascher, je kleiner dieses Verhältnis ist.

Von einem bestimmten Grenzwert an wird die Reaktionsgeschwindigkeit vom Mischungsverhältnis unabhängig.

- 8) Experimentelle Fehler, z. B. langsame Durchmischung des Reaktionsgemenges oder Erwärmung des Reaktionsgemisches infolge der Benetzungs- und der Reaktionswärme können bei dieser Aussage mit Sicherheit ausgeschlossen werden.
- 9) Als einfachste Deutung für die Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit vom Mischungsverhältnis ergibt sich das Bild, das bereits auf S.65 diskutiert wurde: Wenn nur eine sehr geringe Menge der Gastkomponente als Reaktant angeboten wird, dann spreitet diese auf der Oberfläche der Kaolinitkristalle in einer sehr dünnen Schicht. Der Randwinkel der Benetzbarkeit beträgt Null. Die Reaktivität hängt von der Aktivität der reagierenden Moleküle in der Adsorptionsschicht ab. Die Moleküle in der Adsorptionsschicht bilden eine Grenzschicht zwischen der festen Phase Kaolinit und der Gasphase.

Bei einem großen Angebot an Gastkomponente müssen wir unterscheiden zwischen der festen Phase, der adsorbierten Schicht und der flüssigen Phase an Gastkomponente. Die Moleküle, welche die Reaktionsgeschwindigkeit bestimmen, liegen hier in der Grenzschicht zwischen Festkörper und Flüssigkeit.

Wenn die Wechselwirkung zwischen Festkörperoberfläche und adsorbierter Schicht sehr intensiv ist, dann befinden sich die reaktiven Moleküle im Falle der Grenzschicht zwischen Festkörper und Gasphase in einem anderen energetischen Zustand als in dem Falle, in dem sie in der Grenzschicht zwischen Festkörper und flüssiger Phase liegen. Dieser Unterschied könnte für die unterschiedliche Reaktionsgeschwindigkeit verantwortlich sein.

- 10) Die unter 9 gegebene Deutung wird gestützt durch Experimente, die in der Literatur in anderen Zusammenhängen unter dem Stichwort "strukturelle Kräfte an Oberflächen" diskutiert werden.

Experimente in dieser Hinsicht wurden vor allem aus der Schule von Derjaguin und aus der Arbeitsgruppe von Kitchner berichtet.

- 11) Nach der Vorstellung dieser Autoren kann man den sogenannten "disjoining pressur", das heißt, die abstossende Wechselwirkung zwischen zwei parallelen Teilchen in drei Terme aufgliedern:
- a) Doppelschichtabstoßung
  - b) Van-der Waal'sche Wechselwirkung und
  - c) strukturelle oder sterische Komponenten.

Der strukturelle Term ist noch umstritten. Nach Kitchner und Pashley (1979) kann man diesen Term experimentell belegen. Bei der Adsorption von  $H_2O$ -Dampf an Quarzober-

flächen soll sich dieser Term bei Wasserschichten  $\leq 100 \text{ \AA}$  bemerkbar machen.

Der in den eigenen Versuchen verwendete Kaolinit hat eine spezifische Oberfläche von ca.  $4 \text{ m}^2/\text{g}$ . Bei einem Mischungsverhältnis  $0,4 \text{ ml}/2 \text{ g KIS}$  ergäbe sich bei völlig gleichmäßiger Spreitung auf der Oberfläche zu Beginn der Intercalationsreaktion eine Dicke der gespreiteten Schicht von  $500 \text{ \AA}$ . Nimmt man an, daß ein größerer Teil des Reaktanten in kappillaren Hohlräumen enthalten ist, dann wird diese Schichtdicke wesentlich kleiner und damit fällt sie in den Bereich, in dem sich die strukturellen Oberflächenkräfte bemerkbar machen sollen. Diese strukturellen Kräfte könnten die Ursache für die größere Reaktivität sein.

12) Bei dem Versuch, die Messungen quantitativ auszuwerten, ergeben sich folgende Ergebnisse:

- a) Das Anfangsstadium der Reaktion verläuft kinetisch als Phasengrenzreaktion. Die Aktivierungsenergie ist vom Mischungsverhältnis abhängig. Sie beträgt für das kleinste Mischungsverhältnis Reaktant/Wirtsgitter  $28,6 \text{ kJ/Mol}$ , für das größte  $77 \text{ kJ/Mol}$  und bleibt bei dem großen Überangebot konstant.
- b) Endstadien der Reaktion sind durch eine 2-dimensionale Diffusion bestimmt. Die Aktivierungsenergie dafür ist vom Mischungsverhältnis unabhängig; sie beträgt ca.  $48 \text{ kJ/Mol}$ .

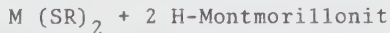
## B. Untersuchungen an Tetradecanol- und Alkanthiol-

### Einlagerungsverbindung von Montmorillonit

#### Problemstellung

Glimmerartige Schichtsilicate vom Typ des Montmorillonits sind bei technischen Prozessen als Katalysatoren von großer Bedeutung. Im Zusammenhang damit wurden n-Alkanoleinlagerungsverbindungen von Montmorilloniten mit 3d-Übergangsmetallen als Zwischenschichtkationen bereits ausführlich untersucht. Die langkettigen Alkanolmoleküle bilden zwischen den Montmorillonitschichten Doppelschichten mit (nahezu) senkrecht stehenden Ketten aus, die mit steigender Temperatur eine Reihe von Phasenumwandlungen eingehen. Zwischen Phasenumwandlungstemperatur und oktaedrischer Kristallfeldstabilisierungsenergie (KFSE) der Zwischenschichtkationen besteht ein charakteristischer Zusammenhang (Dissertation, P. Brunner, 1977).

Die Wechselwirkung zwischen Übergangsmetallkation und eingelagerter Gastkomponente sollte bei Alkanthiolen als Gastkomponente noch stärker ausgeprägt sein und im Grenzfall bis zu einer chemischen Reaktion zwischen den Schichten führen, nach dem Schema



Solche im Schichtzwischenraum ablaufende Reaktionen sind bereits von A. Weiss (1951, 1952, 1953) und anderen Autoren beschrieben worden.

Es erschien daher lohnend, die Einlagerung langkettiger Alkanthiole  $\text{C}_{n\text{H}_{2n+1}}\text{SH}$  ( $n = 8, 10, 12, 14, 16, 18$ ) in glim-

merartige Schichtsilicate mit  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$  als Zwischenschichtkationen sowie das Temperaturverhalten der Phasen eingehend zu untersuchen. Um Aufschlüsse zu bekommen, inwieweit allein Ionengröße und -ladung die Stabilität einer Phase bestimmen, wurde die Einlagerung von Tetradecanol in glimmerartige Schichtsilicate mit  $\text{Li}^+$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Sr}^{2+}$ ,  $\text{Ba}^{2+}$  als Zwischenschichtkationen in die Arbeit miteinbezogen; die chemische Wechselwirkung zwischen Kation und eingelagerten Molekülen sollte hier von untergeordneter Bedeutung sein.

Im Fortgang der Arbeiten mit den Übergangsmetallen stellte sich heraus, daß keine Alkanthiol-Doppelschichten gebildet werden, sondern nur stark modifizierte Monoschichten. Dieser unerwartete Befund zwang dazu, auch n-Alkylammoniumkationen  $\text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{NH}_3^+$  ( $n = 10, 12, 14, 16, 18$ ) und quaternäre Ammoniumkationen als Zwischenschichtkationen einzubeziehen, von denen bekannt ist, daß sie durch ihre Kettennatur den Einbau von langkettigen Gastkomponenten als Doppelschicht begünstigen.

## I. Ausgangssubstanzen, experimentelle Methoden, Untersuchungsverfahren

### 1. Ausgangssubstanzen

#### 1.1. Tonminerale (Glimmerartige Schichtsilicate)

Als Schichtsilicate wurden verwendet:

Montmorillonit von Schwaiba,  
Beidellit von Unterrupsroth,  
Bentonit "Panther Greek".

Es handelt sich dabei um besonders reine Tone; ihre Kenn-  
daten sind in Tab. B-1 zusammengestellt.

Tab. B-1 Verwendete Tonminerale mit ihren Kenndaten

|                                                                                                                      | Montmorillonit<br>Grube Schwaiba<br>(Niederbayern) | Beidellit von<br>Unterrupsroth<br>(Niederbayern) | Bentonit<br>"Panther<br>Greek" |
|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----------------------------------------------------|--------------------------------------------------|--------------------------------|
| Mittlere<br>Schichtladung<br>(Elementarladungen pro<br>(Si,Al) <sub>4</sub> O <sub>10</sub> <sup>-</sup><br>Einheit) | 0,34                                               | 0,44                                             | 0,28                           |
| Äquivalent-<br>fläche<br>(Å <sup>2</sup> /Elemtar-<br>ladung)                                                        | 69                                                 | 54                                               | 84                             |
| Kationenaus-<br>tauschvermögen<br>(mVal/100 g)                                                                       | (65 - 85)                                          | 111                                              |                                |

Im Lieferzustand enthalten diese Tone Calcium, Magnesium und Natrium in unterschiedlichen Verhältnissen als Zwischenschichtkationen. Sie müssen daher vor ihrem Einsatz erst einheitlich mit Kationen belegt werden.

#### 1.2. Verwendete Chemikalien und ihre Kenndaten

Die Kenndaten der Alkanole und Thiole sind in der folgenden Tab. B-2 zusammengestellt.

Tab. B-2

| Substanz          | Hersteller | Reinheitsgrad | Fp (°C)    | Kp (°C)<br>(760 Torr) | Dichte<br>(g/cm <sup>3</sup> )<br>D <sub>4</sub> <sup>25</sup> |
|-------------------|------------|---------------|------------|-----------------------|----------------------------------------------------------------|
| Alkanole          |            |               |            |                       |                                                                |
| Äthanol           |            | 99 %          | -114,5     | 78,32                 | 0,785                                                          |
| n-Buthanol        | Fluka      | purissimum    | - 89,53    | 117,25                | 0,806                                                          |
| n-Hexanol         | Fluka      | purissimum    | - 46,1     | 157                   | 0,815                                                          |
| n-Octanol         | Fluka      | purissimum    | - 15,0     | 89,1                  | 0,822                                                          |
| n-Decanol         | Fluka      | purissimum    | 6,88       | 229                   | 0,826                                                          |
| n-Dodecanol       | Fluka      | purissimum    | 23,4       | 263,2                 | 0,833                                                          |
| n-Tetradecanol    | Fluka      | purissimum    | 36,4       | 295,5                 | 0,824<br>(D <sup>38,4</sup> )                                  |
| n-Hexadecanol     | Fluka      | purissimum    | 49,1       | 180<br>(10 Torr)      | 0,801<br>(D <sup>-6</sup> )                                    |
| n-Octadecanol     | Fluka      | purissimum    | 57-58      | 202<br>(10 Torr)      | 0,8                                                            |
| Thiole            |            |               |            |                       |                                                                |
| n-Octanthiol      | Fluka      | purum         | - 49,2     | 86<br>(15 Torr)       | 0,839                                                          |
| n-Decanthiol      | Fluka      | purum         | - 26       | 90<br>(2 Torr)        | 0,842                                                          |
| n-Dodecanthiol    | Fluka      | purum         | - 8        | 277,3                 | 0,842                                                          |
| n-Tetradecanthiol | Fluka      | purum         | 6 - 7      | 310                   | 0,8484<br>(D <sub>20</sub> <sup>20</sup> )                     |
| n-Hexadecanthiol  | Fluka      | purum         | 18-19<br>. | 188<br>(10 Torr)      | 0,843                                                          |
| n-Octadecanthiol  | Fluka      | purum         | ca. 27     | 188<br>(1-2Torr)      | 0,844                                                          |

### 1.3. Sonstige Chemikalien

Zur Herstellung einheitlich belegter Tone wurden Austauschlösungen mit LiCl, NaCl, KCl, MgCl<sub>2</sub>, CaCl<sub>2</sub>, SrCl<sub>2</sub>, BaCl<sub>2</sub>, CuSO<sub>4</sub>, ZnSO<sub>4</sub>, MnSO<sub>4</sub>, FeSO<sub>4</sub>, CoSO<sub>4</sub>, NiSO<sub>4</sub> eingesetzt. Alle Salze waren p.A.-Substanzen (Merck).

#### Alkylammoniumkationen:

Lösungen von Alkylammoniumchloriden wurden aus den entsprechenden n-Alkylaminen hergestellt; dabei darf die kritische Mizellbildungskonzentration nicht überschritten werden. Die Konzentration muß bei Kettenlängen bis zu 15 C-Atomen deutlich unter 0,1 mol/l bleiben und bei noch längeren Ketten unter 0,05 mol/l.

Eine 5 %ige äthanolische Lösung des Amins wurde bei 60 - 70 °C unter langsamen Rühren mit 2 n HCl versetzt, bis der pH auf 6 - 7 gesunken war. Danach wurde durch Verdünnen auf die gewünschte Normalität eingestellt und die Lösung ohne weitere Behandlung direkt zur Reaktion mit den Montmorilloniten eingesetzt. Die verwendeten Amine waren vom Reinheitsgrad purissimum (Fluka).

## 2. Darstellung der Einlagerungsverbindungen

### 2.1. Kationenaustausch

Zur Herstellung einheitlich belegter Tone wurden jeweils 10 g des feinpulvrigen Schichtsilicats in einer 250 ml PVC-Flasche mit 100 ml einer 0,1 molaren Lösung des entsprechenden Chlorids bzw. Sulfats versetzt und in regelmäßigen Abständen umgeschüttelt. Nach 4 Tagen oder länger wurde die Lösung abdekantiert und der Rückstand zweimal mit ca. 100 ml dest. Wasser gewaschen. Daraufhin wurde nochmals mit 100 ml der Salzlösung versetzt und so wie obenstehend verfahren.

Nach erneutem Abgießen wurde die Suspension durch mehrmaliges Auswaschen mit dest. Wasser von Chlorid- bzw. Sulfationen befreit und abgenutscht. Das Waschwasser wurde mit  $\text{AgNO}_3$  bzw.  $\text{BaCl}_2$  geprüft. Anschließend an diese Prozedur wurden die Proben gefriergetrocknet und in verschlossenen Präparategläschen aufbewahrt. Dieses schon in früheren Arbeiten bewährte Trocknungsverfahren vermeidet das Zusammenballen der Partikeln.

Aufwendiger ist die Aufarbeitung des mit Natriumionen belegten Montmorillonits, da die Suspensionen solartige Konsistenz haben. In diesem Falle wurde mit ausgekochtem dest. Wasser unter  $\text{CO}_2$ -Ausschluß dialysiert. Ausschluß von  $\text{CO}_2$  ist erforderlich, damit bei der Dialyse der Eintausch von  $\text{H}_3\text{O}^+$  zurückgedrängt wird.

Bei der Behandlung mit Eisen(II)- bzw. Mangan(II)-Ionen mußte zur Vermeidung von Oxidation sauerstoffreies Wasser verwendet werden, das etwas  $\text{SO}_2$  enthielt.

Für den Eintausch von Alkylammonium-Kationen wurde eine Suspension von Na-Montmorillonit mit einer Lösung des entsprechenden N-Alkylammoniumsalzes auf einmal zusammengegeben (A. Weiss, 1970).

Um eine vollständige Umsetzung zu erreichen, ist es notwendig, die Alkylammoniumchloridlösung mindestens einmal zu erneuern, da sonst das Gleichgewicht zu ungünstig liegt. Zur Befreiung des Produkts von an der Oberfläche anhaftenden Ionen wurde mehrfach mit Äthanol-Wasser gewaschen; danach wurde abzentrifugiert und gefriergetrocknet.

## 2.2. Einlagerung von Tetradecanol in Alkali- und Erdalkali-Montmorillonite

Es wurde das auf Brindley und Ray (1964) zurückgehende "Propping-Open" Verfahren angewandt. Nach diesem Verfahren wird zunächst Äthanol eingelagert und anschließend nacheinander - jeweils in möglichst quantitativem Austausch - Butanol, Hexanol und Octanol. Die so hergestellte n-Octanol-Vorstufe kann man nun mit einem Überschuß eines beliebigen n-Alkanol-Homologen zur entsprechenden Einlagerungsverbindung umsetzen:



Das beschriebene "Propping-Open"-Verfahren ist notwendig, weil die direkte Einlagerung langkettiger Alkanole in das Schichtsilicat kinetisch gehemmt ist. Erst wenn man von einem bereits genügend aufgeweiteten Gitter ("Octanolphase") ausgeht, wird die Aktivierungsenergie für die Einlagerung noch längerer Ketten genügend klein, so daß man von da ab in einem Schritt weitergehen kann.

Als Ausgangsverbindung für das Propping-Open-Verfahren wurde stets der gefriergetrocknete und danach bei 110 °C im Trockenschrank getrocknete Alkali- bzw. Erdalkali-Montmorillonit eingesetzt. Dabei wurde in Kauf genommen, daß unter diesen Trocknungsbedingungen der Montmorillonit eine - allerdings unvollständige - Wasserschicht von ca. 2,6 - 2,8 Å enthält ("1. Wasserschicht"). Trotz ihrer Lückenhaftigkeit wird diese Wasserschicht den Schichtabstand des Ausgangsmaterials bestimmen (ca. 12,1 Å). Erst scharfes Trocknen im HV bei 110 °C - 130 °C gegen P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> entfernt die Wasserreste und bringt den Schichtabstand auf ca. 9,5 Å.

Von einer HV-Trocknung wurde abgesehen, weil die nachfolgenden Operationen des Propping-Open-Verfahrens und der Tetradecanoleinlagerung nicht unter strengem Feuchtheitsausschluß durchgeführt werden; der Aufwand hierfür wäre verhältnismäßig groß.

Man kann damit rechnen, daß die während der Operationen hineingeschleppten Wasserspuren und das, was in den Propping-Open-Schritten (Äthanol, Butanol) ausgewaschen wird, sich in etwa die Waage halten werden; im fertigen Tetradecanol-Präparat sind also nur Reste der Wasserschicht zurückgeblieben.

#### Herstellung der Octanol-Vorstufe :

10 g des bei 110 °C im Trockenschrank getrockneten Alkali- oder Erdalkalimontmorillonits wurden in ca. 25 ml 99 %igem Äthanol suspendiert und während mindestens 4 Stunden des öfteren umgeschüttelt. Nach Abzentrifugieren wurde der Alkohol einmal erneuert. Am Schluß wurde eine kleine Substanzprobe zur röntgenographischen Überprüfung entnommen.

Es mußte darauf geachtet werden, daß die Präparate nie ganz austrockneten, da die Schichtzwischenräume das eingelagerte Äthanol sehr leicht wieder abgeben. Beim Einbau von Butanol, Hexanol und Octanol wurde analog verfahren. Die Alkohole waren nicht absolutiert.

#### Herstellung der Tetradecanol-Verbindung :

Das Octanol-Präparat wurde mit überschüssigem Tetradecanol (Fp = 36,4 °C) verrieben und bei einer Temperatur von 70 °C im geschlossenen Präparateglas 48 bis 72 Stunden getempert. Danach wurde der Ansatz in eine heizbare Glasfilternutsche übergeführt und das überschüssige Tetradecanol abgesaugt, bis das Präparat trocken erschien. Dies ist deshalb notwen-

dig, weil Tetradecanol auf Debye-Scherrer-Aufnahmen störende Reflexe verursacht (siehe Anhang 1). Die vom Alkanol befreite Substanz muß jetzt möglichst langsam im Trockenschrank (etwa 4 - 5 °C pro Stunde) abgekühlt werden, um das Einfrieren von Hochtemperaturphasen zu vermeiden. Die Präparate wurden im Exsiccator unter Vakuum aufbewahrt.

#### Hexanolpräparat als Ausgangsverbindung :

Am Beispiel eines Zn-Bentonits ("Panther Greek") konnte in einer Nebenuntersuchung festgestellt werden, daß die Aktivierungsschwelle für die Einlagerung längerkettiger Alkohole schon bei der Hexanol-Verbindung überschritten wird: Das Octanol - wie das Hexanolpräparat - ergeben nach dem Eintauch längerkettiger Alkohole Präparate mit gleichem Schichtabstand (Tab. B-3 und B-4)\*.

Tab. B-3 Schichtabstände der Alkanol-Einlagerungsverbindungen eines Zn-Bentonits ("Panther Greek")

| Nr. | Propping-Open-Stufen                    | Schichtabstand (Å)<br>$d_{001}$ |
|-----|-----------------------------------------|---------------------------------|
| I   | Zn-Bentonit                             | 14,7                            |
| II  | I + C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH    | 17,2                            |
| III | II + C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> OH   | 17,7                            |
| IV  | III + C <sub>6</sub> H <sub>13</sub> OH | 26,4                            |
|     | IV + C <sub>8</sub> H <sub>17</sub> OH  | 29,5                            |

---

\* Die Werte liegen allerdings deutlich unter den in der Literatur berichteten. Bei der Hexadecanol-Einlagerungsverbindung ergeben sich verschiedene Schichtabstände, je nachdem, ob man von der Hexanol- oder der Octanol-Vorstufe ausgeht. Hier sind auch die in der Literatur (G. Lagaly u. A. Weiss, 1971; P. Brunner, 1977) berichteten Werte für die Doppelschicht uneinheitlich.

Tab. B-4 Schichtabstände der Alkanol-Einlagerungsverbindungen eines Zn-Bentonits ("Panther Greek")

B = Bentonit "Panther Greek"

| Einlagerungsverbindung                  | Schichtabstand $d_{001}$ (Å)                           |                                                        |
|-----------------------------------------|--------------------------------------------------------|--------------------------------------------------------|
|                                         | Herstellung aus Zn-B/C <sub>2</sub> H <sub>13</sub> OH | Herstellung aus Zn-B/C <sub>8</sub> H <sub>17</sub> OH |
| Zn-B/C <sub>10</sub> H <sub>21</sub> OH | 32,9                                                   | 32,9                                                   |
| Zn-B/C <sub>12</sub> H <sub>25</sub> OH | 34,7                                                   | 36,2                                                   |
| Zn-B/C <sub>14</sub> H <sub>29</sub> OH | 49,6                                                   | 49,6                                                   |
| Zn-B/C <sub>16</sub> H <sub>33</sub> OH | 42,4                                                   | 45,3                                                   |
| Zn-B/C <sub>18</sub> H <sub>37</sub> OH | 58,9                                                   | 58,9                                                   |

### 2.3. Darstellung der Alkanthiol-Komplexe mit Übergangsmetallen als Zwischenschichtkationen (Montmorillonit von Schwaiba)

Auch die längerkettigen Alkanthiolkomplexe mit Übergangsmetallen als Zwischenschichtkationen müssen in einem "Propping-Open"-Verfahren hergestellt werden. Es empfahl sich allerdings aus präparativen Gründen, die erste Phase der Schichtaufweitung mit Alkanolen und nicht mit Thiolen vorzunehmen; ähnlich wie in der Alkanolreihe können beim anschließenden Eintauch langkettiger Thiole reine Alkanthiolverbindungen erwartet werden, wenn das angebotene Thiol im Überschuß vorliegt und öfters erneuert wird.

Ausgangsmaterial für die Darstellung der Thiolkomplexe war also die Octanolverbindung des entsprechenden M-Montmorillonits (M = Cu, Zn, Fe, Mn, Co, Ni).

Einlagerung von bei Raumtemperatur flüssigen Thiolen :

Das im Propping-Open-Verfahren hergestellte n-Octanol-Präparat wurde bei Zimmertemperatur in  $n\text{-C}_{2n+1}\text{SH}$  ( $n = 8, 10, 12, 14, 16$ ) suspendiert (3 g Mont./5 ml Thiol) und im geschlossenen Präparateglas von Zeit zu Zeit geschüttelt. Nach 48 Stunden wurde abdekantiert, mit Filterpapier abgepreßt und mit frischem Thiol versetzt. Anschließend wurde der Ansatz bei  $50^{\circ}\text{C}$  im Trockenschrank zwei Tage der Weiterreaktion überlassen. Die Proben wurden im verschlossenen Präparategläschen bei Zimmertemperatur unter dem überschüssigen Thiol aufbewahrt.

Einlagerung von  $\text{D}_{18}\text{H}_{37}\text{SH}$  (kristallin) :

Hier wurde genauso wie bei der Umsetzung mit Tetradecanol verfahren (vgl. Kap. 2.2.). Eine Tabelle der  $d_{(001)}$ -Werte findet sich im Anhang 2.

Die Herstellung wurde überwiegend an Luft durchgeführt, so daß wegen der Oxidationsempfindlichkeit der Thiole die Gefahr des Auftretens von Disulfiden  $\text{R-S-S-R}$  besteht. Abgesehen von einer gesondert zu besprechenden Versuchsreihe ("Panther Greek") wurden aber auf den Röntgenkontrollaufnahmen Disulfid-Reflexe nie sicher ausgemacht. ( $d_{(001)}$ -Werte der verschiedenen Disulfide sind im Anhang 3 aufgeführt.)

Einige Darstellungen wurden sowohl an Luft, als auch unter Stickstoff durchgeführt, ohne daß sich in den Aufnahmen Unterschiede gezeigt hätten.

Die Präparationsbedingungen werden jeweils an Ort und Stelle angegeben.

### 3. Charakterisierung der hergestellten Verbindungen

#### 3.1. Röntgenographische Charakterisierung

Alle Präparate wurden mit Hilfe von Pulveraufnahmen nach Debye-Scherrer untersucht. Für die Messung von temperaturabhängigen Schichtabstandsänderungen wurde ein Zählrohr-Diffraktometer verwendet.

Debye-Scherrer Aufnahmen:

Für die Aufnahmen wurden die Substanzproben in handelsübliche Markröhrchen ( $\emptyset = 0,3 - 0,5$  mm) eingebracht und in Debye-Scherrer-Kammern (Fa. Phillips, Kamera-Durchmesser 114,8 mm) genau einjustiert. Aufgenommen wurde meistens mit Cu  $K_{\alpha}$ -Strahlung ( $\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$ ) gelegentlich auch mit Fe  $K_{\alpha}$  ( $\lambda = 1,936 \text{ \AA}$ ) und Co  $K_{\alpha}$  ( $\lambda = 1,789 \text{ \AA}$ ). Die Belichtungszeit betrug etwa 1 Stunde bei 30 kV und 18 mA. Bei gut rieselfähigen Präparaten gab es beim Einfüllen in die Glaskapillaren keinerlei Probleme; bei Suspensionen wurde folgendermaßen vorgegangen: Die Suspension wurde in ein Schlenkrohr geeigneter Größe gegeben und die Sedimentation des Festkörpers abgewartet. Daraufhin wurde ein Markröhrchen mit dem Einfüllende nach unten leicht in den Sedimentschlamm eingetaucht und die ganze Anordnung einige Minuten evakuiert. Anschließend wurde durch Belüftung mit Stickstoff die Substanz in das Markröhrchen getrieben. Beim Herausnehmen des aufgefüllten Röhrchens mit dem offenen Ende nach unten konnte so abgeschmolzen werden, daß die zu untersuchende Probe unter Stickstoffatmosphäre blieb. Für Präparationen, bei denen der Alkohol bzw. das Thiol bei Raumtemperatur fest sind, stand ein spezielles Schlenkrohr zur Verfügung, dessen Unterteil mit heißem Wasser aus einem Thermostaten umspült werden konnte.

## Diffraktometermessungen:

Die temperaturabhängige Veränderung der Schichtabstände wurde an einem Pulverdiffraktometer (Geiger-Müller-Zähler; Fa. Phillips) verfolgt. Dabei befand sich die Substanz auf einem speziellen beheizbaren Präparateträger, mit dem man Temperaturen bis zu etwa  $120^{\circ}\text{C}$  beliebig einregulieren konnte. Suspensionen waren vor der Präparation bei Zimmertemperatur soweit abgenutscht worden, daß der Filterkuchen noch leicht feucht und auf dem Präparateträger anstreichfähig war. Der Überschuß von Gastkomponenten, die bei Zimmertemperatur fest waren, wurde schon unmittelbar nach der Herstellung der Einlagerungsverbindung in einer heizbaren Glasfilternutsche abgesaugt; der Rückstand konnte mit glatter Oberfläche in das Trägerbett eingeknetet werden. Der heizbare Träger (Abb. B-1) bestand im Prinzip aus einem Messingblock, der mit elektrischer Widerstandsheizung, NiCr/Ni-Thermoelement und Thermistor versehen war. Die Temperaturregelung (Abb. B-2) erfolgte mittels eines Reglers (Fa. Knauer) mit integriertem Operationsverstärker, der vom Thermistor über eine regelbare Wheatstone'sche Brücke angesteuert wurde. Die Heizspannung wurde ebenfalls über eine Widerstandsbrücke eingeregelt und mit einem zwischengeschalteten Galvanometer überprüft. Zur Temperaturstandardisierung wurde ein Ausgang des Thermoelements in ein Eisbad eingetaucht, der andere Ausgang war mit einem Lichtmarkengalvanometer verbunden. Die darauf abgelesenen Skalenteile konnten mit Hilfe einer Eichkurve direkt auf Temperaturen umgerechnet werden. Die Temperaturschwankung am Präparateträger betrug bei dieser Anordnung nicht mehr als  $\pm 0,1^{\circ}\text{C}$ .

Bei der Messung wurde die Temperatur in Schritten von jeweils ca.  $4^{\circ}\text{C}$  erhöht; Temperaturkonstanz war im allgemeinen nach 5 Minuten erreicht. Kontrolluntersuchungen zeigten, daß sich in dieser Zeit auch das innere Gleichgewicht der Probe eingestellt hatte. Bei höheren Tempera-

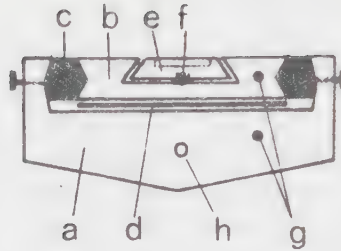


Abb. B-1 Skizze des heizbaren Präparate-träger

- a unterer Messingblock
- b oberer Messingblock
- c Kunststoffisolation
- d Siliciumscheibe kontaktiert mit Ni, Au
- e Präparateträger (einschiebbar)
- f Thermoelement (NiCr-Ni)
- g Kontakte für Heizspannung
- h Thermistor ( $30.000 \Omega$ )

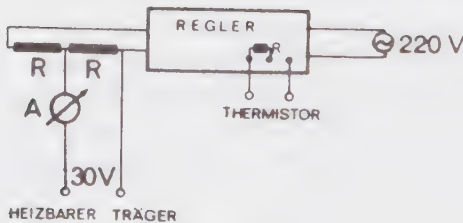


Abb. B-2 Schaltskizze der verwendeten Meß-anordnung

turen ist von Zeit zu Zeit zu prüfen, ob noch etwas überschüssige Gastkomponente in der Substanzprobe vorhanden ist, da der Dampfdruck insbesondere bei Thiolen zu einer spürbaren Verdampfung führen kann. Zu jeder Aufheizkurve wurde auch die Abkühlkurve mitaufgenommen.

Bei Temperaturen unter 50 °C wachsen die Zeiten zur Einstellung des Temperaturgleichgewichtes bei den Abkühlkurven bis auf eine Stunde an, was bei feuchtigkeitsempfindlichen Präparaten (Tetradecanol-Verbindungen der Alkali- und Erdalkali-Montmorillonite) die Möglichkeit einer leichten Wasseraufnahme mit sich bringt. Für die Aufheizkurven ist diese Gefahr geringer zu veranschlagen.

### 3.2. Gravimetrische Schwefelbestimmung

Im Fall des Zn-Montmorillonits von Schwaiba wurde das eingelagerte Alkanthiol über eine Schwefelanalyse nach Lux bestimmt. Das dort beschriebene Verfahren wurde leicht abgewandelt.

Der zu untersuchende Ton wurde mehrmals mit Methanol gewaschen, um äußerlich anhaftendes Alkanthiol zu entfernen. Auch das über eine chemische Komplexbildung oder Bindung mit Zn hinausgehende eingelagerte Alkanthiol wird dadurch aus den Schichtzwischenräumen herausgelöst. Anschließend wurde zur Entfernung von Alkanthiol-Oxidationsprodukten mehrere Male mit Chloroform gewaschen und zum Schluß 12 h bei 110 °C im Trockenschrank getrocknet. Danach wurde eine genau eingewogene Menge (ca. 0,5 g) der fein pulverisierten Substanz mit 1 g Natriumcarbonat und 5 g Natriumperoxid in einem Eisentiegel vermischt. Zum Oxidationsaufschluß mußte der abgedeckte Tiegel mit dem Bunsenbrenner sehr vorsichtig bis zur deutlich hörbaren Explosion (Knacken) erhitzt werden. Nach dem Abkühlen

wurde in dest. Wasser aufgenommen und die ausgefallenen schwerlöslichen Hydroxide bzw. Carbonate ( $\text{Fe}(\text{OH})_3$ ,  $\text{Mg}(\text{OH})_2$ ,  $\text{ZnCO}_3$ , ...) abfiltriert. Das Filtrat wurde zur Entfernung der Kieselsäure mit konz. Salzsäure versetzt und in einer Kristallisierschale bis zur Trockne eingedampft. Dies wurde noch zweimal wiederholt, der anschließend verbleibende Rückstand wurde mit dest. Wasser aufgenommen und die kondensierte Kieselsäure abfiltriert. Die Lösung wurde mit verd. Ammoniak auf  $\text{pH} = 7 - 8$  eingestellt, um noch vorhandenes  $\text{Al}^{3+}$  als Hydroxid auszufällen, und anschließend erneut abfiltriert. Das nunmehr in der Lösung zurückgebliebene  $\text{SO}_4^{2-}$  wurde mit Bariumchloridlösung als Bariumsulfat gefällt und gravimetrisch bestimmt.

## II. Ergebnisse und Diskussion

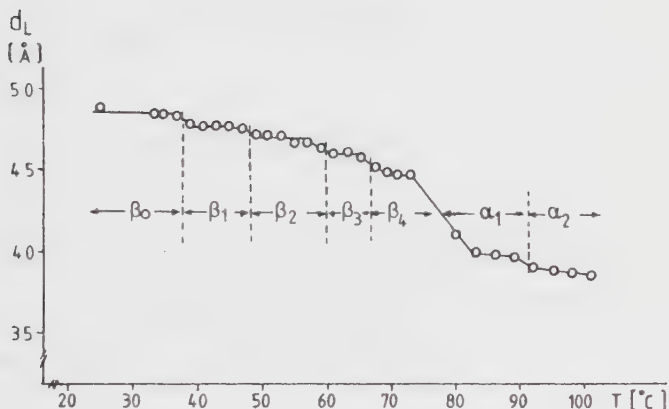
### 1. Einlagerung von Tetradecanol in Montmorillonit von Schwaiba mit Alkali- und Erdalkali-Ionen als austauschfähige Kationen

#### 1.1. Allgemeine Übersicht

Bei allen Präparaten wurde die Abhängigkeit des Schichtabstands von der Temperatur im Bereich zwischen Raumtemperatur (ca.  $22^\circ\text{C}$ ) und ca.  $110^\circ\text{C}$  bestimmt. Jede Probe wurde zunächst mit steigender und anschließend mit fallender Temperatur vermessen. Abb. B-3 zeigt eine typische Aufheizkurve mit stufenförmigen Verlauf.

Die Ergebnisse sind in den Abb. B-4 - B-9 zusammengestellt. Jeder Schichtabstand stellt das Mittel aus 3 (4) Ordnungen dar, die abgesehen von der 1. Ordnung gute bis befriedigende Integralität aufwiesen; die 1. Ordnung wurde meist weggelassen.

Abb. B-3 Aufheizkurve des Li-n-Tetradecanol-Montmorillonits von Schwaiba. Die Existenzbereiche einzelner Phasen sind durch gestrichelte Linien gekennzeichnet.



Das aus zahlreichen anderen Arbeiten (z.B. Brindley and Ray, 1964; Weiss u. Roloff, 1966; Pfirrmann, 1973; Brunner, 1977) bekannte Auftreten einer Niedertemperaturform ( $\beta$ -Phase) mit hohem Schichtabstand und einer Hochtemperaturform ( $\alpha$ -Phase) mit deutlich kleinerem Schichtabstand ist auch in der vorliegenden Arbeit zu beobachten. Innerhalb der beiden Phasen gibt es weitere diskrete Schichtabstandsänderungen von untergeordnetem Ausmaß ( $\beta_0, \beta_1, \dots$ ).

Zwischen Aufheiz- und Abkühlkurve (Abb. B-4 - B-9) kann im Bereich der Umwandlungstemperatur eine deutliche Hysterese auftreten. Hingegen stellen sich die Schichtabstände bei Temperaturen, die weit genug von der Umwandlungstemperatur entfernt sind, befriedigend reversibel ein.

Die Umwandlungstemperatur hängt vom Kation ab; sie liegt immer über dem Schmelzpunkt des Tetradecanols (38 - 39 °C).

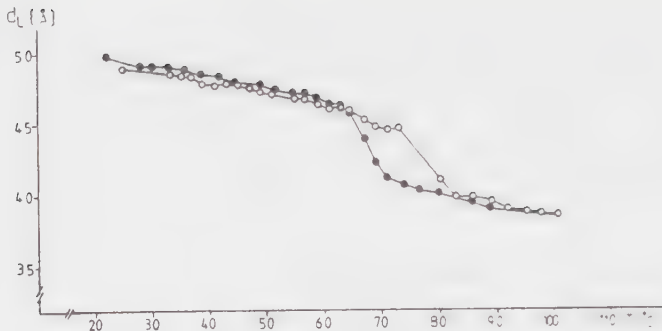


Abb. B-4 Temperaturabhängigkeit des Schichtabstandes  
Montmorillonit von Schwaiba  
Kation:  $\text{Li}^+$  Gastkomponente: n-Tetradecanol  
○ Aufheizkurve ● Abkühlkurve

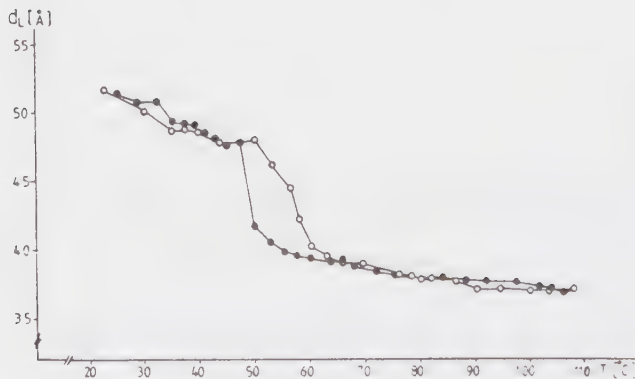


Abb. B-5 Temperaturabhängigkeit des Schichtabstandes  
Montmorillonit von Schwaiba  
Kation:  $\text{Na}^+$  Gastkomponente: n-Tetradecanol  
○ Aufheizkurve ● Abkühlkurve

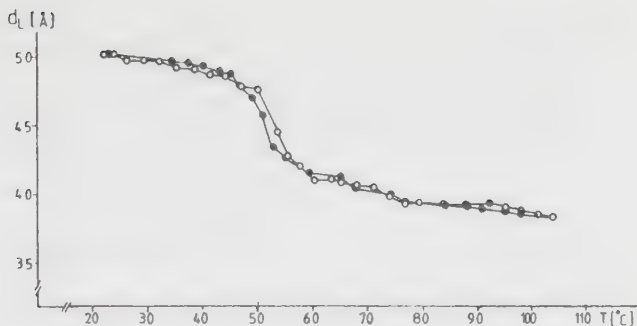


Abb. B-6 Temperaturabhängigkeit des Schichtabstandes  
Montmorillonit von Schwaiba  
Kation:  $Mg^{2+}$  Gastkomponente: n-Tetradecanol  
○ Aufheizkurve ● Abkühlkurve

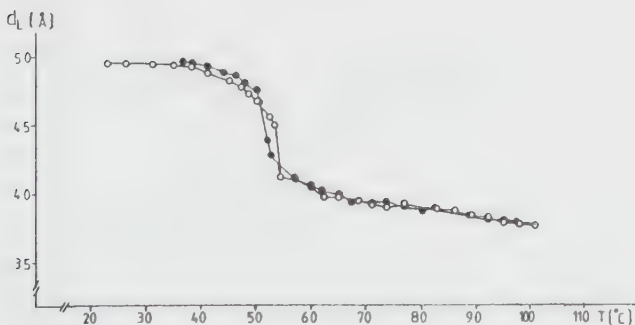


Abb. B-7 Temperaturabhängigkeit des Schichtabstandes  
Montmorillonit von Schwaiba  
Kation:  $Ca^{2+}$  Gastkomponente: n-Tetradecanol  
○ Aufheizkurve ● Abkühlkurve

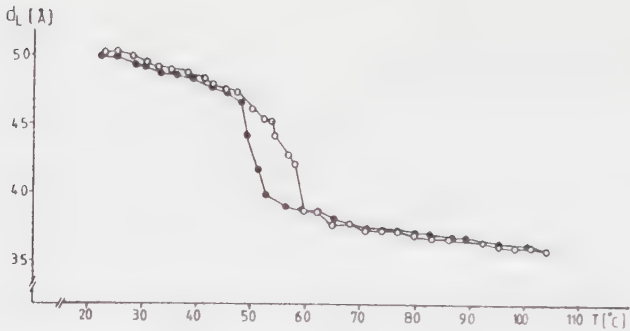


Abb. B-8 Temperaturabhängigkeit des Schichtabstandes  
Montmorillonit von Schwaiba  
Kation:  $\text{Sr}^{2+}$  Gastkomponente: n-Tetradecanol  
○ Aufheizkurve ● Abkühlkurve

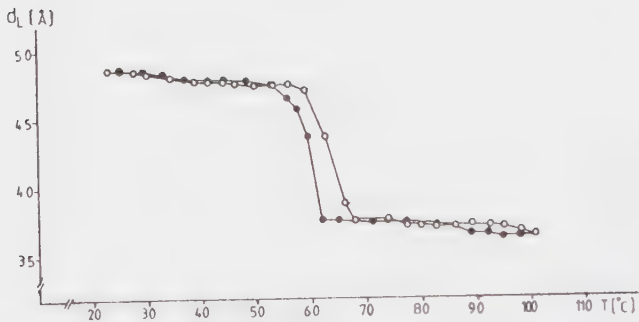


Abb. B-9 Temperaturabhängigkeit des Schichtabstandes  
Montmorillonit von Schwaiba  
Kation:  $\text{Ba}^{2+}$  Gastkomponente: n-Tetradecanol  
○ Aufheizkurve ● Abkühlkurve

Der Einfluß der Ladung kann mit dem vorliegenden Material nicht klar herausgearbeitet werden, die Bedeutung der Ionen-größe ist dagegen jedenfalls in der Reihe der Erdalkali-kationen klar erkennbar: die Umwandlungstemperatur steigt mit der Größe des Kations.

## 1.2. Niedertemperaturformen

### a. Struktur der $\beta_0$ -Phase

Als  $\beta_0$ -Phase wird in der Literatur die Phase bei der niedrigsten untersuchten Temperatur bezeichnet; das ist i. a. Raumtemperatur.

Für die  $\beta$ -Phasen sind in der Literatur bisher zwei Strukturvorschläge diskutiert worden; nach beiden Modellen liegen Doppelschichten mit senkrecht stehenden Alkylketten vor. Obwohl diese Modelle in der vorliegenden Arbeit nicht in reiner Form verwirklicht sein können, seien sie ihrer allgemeinen Bedeutung wegen vorgestellt.

#### Modell 1:

Im ersten Modell, das in Abb. B-10 dargestellt ist, bleibt der Einfluß des Zwischenschichtkations unberücksichtigt. Die theoretischen Schichtabstände werden hier nach einer von Weiss et. al. (1973) angegebenen Formel berechnet:

$$d = 6,6 + 2 [ 1,6 + 1,2 + (n-1) \cdot 1,27 ] + 3,0 \text{ (Å)} \quad \text{Gl. 1}$$

Darin sind

$6,6 \text{ Å}$  = Abstand zwischen den Sauerstoff-Atomlagen der beiden Tetraederbasisflächen einer Silicatschicht

$1,6 + 0,3 \text{ Å}$  = Abstand zwischen Sauerstoff-Atomlage und O in der OH-Gruppe des Alkohols

$1,2 \text{ Å}$  = Projektion der Bindungslänge O-C im Alkohol auf die Kettenachse

$1,27 \text{ \AA}$  = Projektion der C-C Bindungslänge auf die Kettenachse

$3,0 \pm 0,3 \text{ \AA}$  = Van-der-Waals Abstand der C-Atome der terminalen  $\text{CH}_3$ -Gruppen

$n$  = Anzahl der Kohlenstoff-Atome in der Alkanolkette

Die Formel nimmt an, daß die  $\text{CH}_3$ -Gruppen auf Lücke stehen.

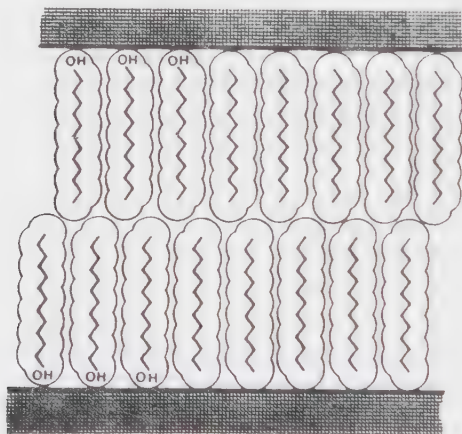


Abb. B-10 Modell 1

Doppelschicht aus senkrecht stehenden Alkylketten in all-anti-Konformation

In Tab. B-5 sind die experimentellen Schichtabstände zusammengestellt, wie sie aus Debye-Scherer Aufnahmen bei Raumtemperatur bestimmt wurden. Beobachtet wurden 4 (5) Ordnungen. Die erste Ordnung war schlecht meßbar und wurde aus den Berechnungen herausgelassen; die Integralität der übrigen Ordnungen war befriedigend. Allerdings sind die Aufnahmen wegen der möglichen Überlagerung mit Tetra-

decanol-Reflexen schwer auswertbar. Die Fehler der Mittelwerte in Tab. B-5 liegen bei 0,5 Å.

Tab. B-5 Schichtabstände der n-Tetradecanol-Einlagerungsverbindung des Montmorillonits von Schwaiba mit Alkali- bzw. Erdalkalitionen (Raumtemperatur)

| Kation                | Schichtabstand<br>$d_{(001)}$<br>(Å) | Kationenradius<br>(Å) |
|-----------------------|--------------------------------------|-----------------------|
| Li                    | 49,9                                 | 0,60                  |
| Na                    | 50,4                                 | 0,98                  |
| K                     | 50,5                                 | 1,33                  |
| Mg                    | 50,5                                 | 0,65                  |
| Ca                    | 49,8                                 | 0,99                  |
| Sr                    | 50,8                                 | 1,13                  |
| Ba                    | 50,7                                 | 1,35                  |
| Theoret.<br>nach Gl.1 | 48,3                                 |                       |

Man sieht, daß der Schichtabstand nur undeutlich - wenn überhaupt - von der Größe des Kations abhängt. Alle experimentellen Werte liegen aber signifikant über dem theoretischen, so daß Modell 1 in reiner Form nicht zutreffen kann.

Es liegt daher als nächstes die Annahme nahe, daß die Wechselwirkung der Alkanolmoleküle mit dem Kation nicht vernachlässigt werden darf.

In einer ersten Verfeinerung des Modells 1 könnte man annehmen, daß die endliche Größe (Platzbedarf) des Kations in den Ketten Konformationsänderungen derart bewirkt, daß die Ketten sich in energetisch möglichst günstiger Weise dem Kation anschmiegen. Generelle Vorstellungen über Konformationsänderungen sind von Pechhold (1963-1970) entwickelt worden; Pechholds Überlegungen gingen von Problemen der Polymerchemie aus. Weiss und Lagaly haben in zahlreichen Arbeiten die Pechhold'schen Ansätze auf Einlagerungsverbindungen übertragen.

Es läßt sich von vornherein absehen, daß allein ein Modell, welches den Platzbedarf der Kationen durch ein Anschmiegen der Ketten berücksichtigt, noch weniger in der Lage sein wird, die zu hohen experimentellen Schichtabstände zu erklären, denn der theoretische Schichtabstand wird ja aller Erwartung nach noch unter dem der einfachen Doppelschicht des Modells 1 liegen.

Andererseits erfaßt solch ein Modell aber einen wichtigen Mechanismus für Konformationsänderungen, von dem in der vorliegenden Arbeit Gebrauch gemacht wird; es muß daher vorgestellt werden.

#### Kinken-und-Jog Isomerie (an der Einzelkette)

Die energetisch stabilste Konformation einer n-Alkylkette ist die all-anti-Form\*. Bei Rotation um die C-C-Bindung ergeben sich andere Konformationen mit höherer potentieller Energie. Die Abb. B-11 zeigt die Änderung der potentiellen Energie in Abhängigkeit vom Rotationswinkel einer C-C-Bindung.

Außer einem Energieminimum mit der anti-Konformation liegen zwei weitere Minima bei der gauche-Konformation vor.

---

\* früher als all-trans-Form bezeichnet

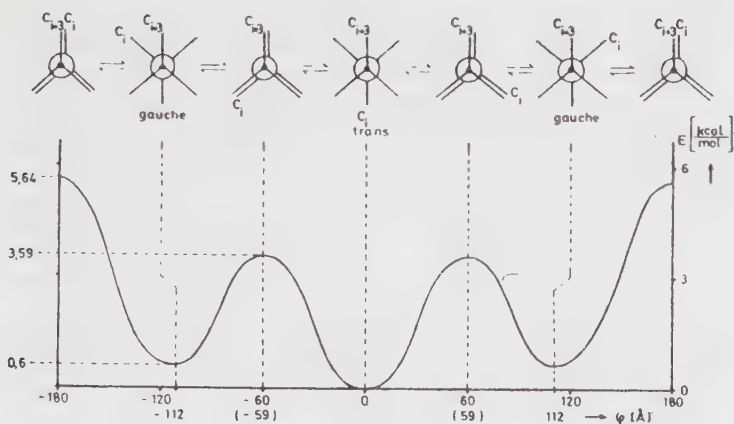


Abb. B-11 Änderung der potentiellen Energie einer C-C-Bindung in Abhängigkeit vom Drehwinkel. Die Zahlenwerte beziehen sich auf eine einzelne Polyethylenkette (Hägele u. Pechhold, 1970)

Der energetische Unterschied (2,51 kJ/Mol) zwischen anti- und gauche-Konformation einer Bindung ist so klein, daß nur eine geringe Aktivierungsenergie (15,0 kJ/Mol !) für die Rotationsumwandlung erforderlich ist und Rotationsumwandlungen auch bei Raumtemperatur leicht stattfinden können.

Bei gasförmigen oder flüssigen n-Alkylverbindungen liegt daher bereits bei Raumtemperatur freie Drehbarkeit vor (Abb. B-12b). Im Gegensatz dazu ist in der geordneten Struktur einer festen Phase mit ihren relativ dicht gepackten parallelen Alkylketten die Rotationsumwandlung aus sterischen Gründen sehr ungünstig. Das Aktivierungsvolumen für die Umwandlung ist außerordentlich groß, so daß allenfalls an den Kettenenden gauche-Bindungen eingebaut werden können. Eine weitaus günstigere Konformation

entsteht, wenn gleichzeitig zwei gauche-Bindungen mit entgegengesetztem Drehsinn ( $g, \bar{g}$ ) eingebaut sind. In diesem Falle bleiben die beiden anti-Teile beiderseits der Störung  $ga\bar{g}$  ( $a$  = Bindung mit anti-Konformation) parallel zueinander. Sie werden nur lateral verschoben (Abb. B-12c); die Kette verkürzt sich dabei um die Projektion der anti-Bindung auf die Kettenachse. Derartige Konformationen werden als "Kinken" bezeichnet (Pechhold, 1967; 1968); die Verkürzung der Kette wird Kinkinkrement ( $\delta$ ) genannt.

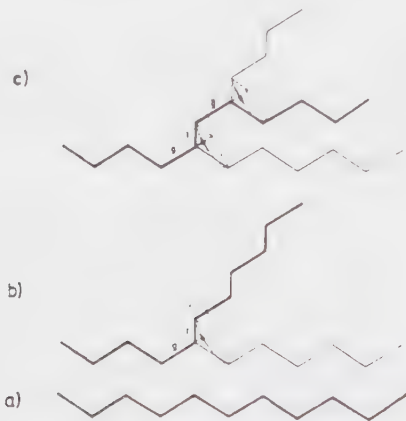


Abb. B-12 Bildung einer Kinke in der Alkylkette

- a) all-trans Kette
- b) eine gauche-Bindung innerhalb der Kette
- c) zwei gauche-Bindungen ( $g, \bar{g}$ ) innerhalb der Kette; Bildung einer 2g1-Kinke

Man kann auch Kink-Typen höherer Ordnung mit  $2n-1$  anti-Bindungen zwischen zwei gauche-Bindungen (z.B. ... $ga\bar{g}$ ... ... $gaaa\bar{g}$ ...) oder mit einer größeren Zahl von gauche-Bindungen (z.B. ... $ga\bar{g}ag$ ...) formulieren. Von der Physik her hat man für solche Kinken auch die Bezeichnung "Jog" übernommen.

Die Abb. B-13 zeigt, wie Kinken nach der allgemeinen Formel mgn beschrieben werden können, wobei m die Zahl der gauche-Bindungen und n die Zahl der Kinkinkremente angibt.

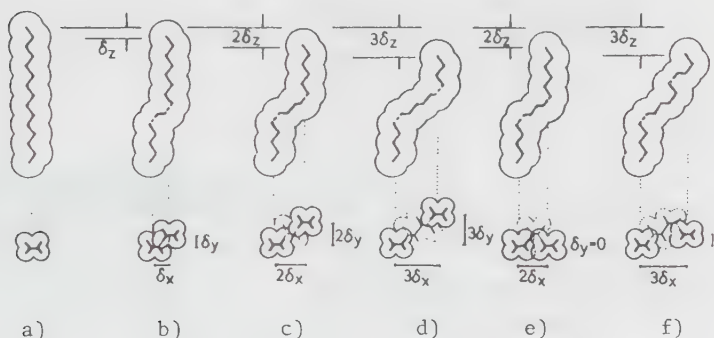


Abb. B-13 Verschiedene Arten von Kinken (nach Pechhold);  
(die gauche-Bindungen sind gestrichelt gezeichnet)

$$\delta_x = 1,78 \text{ \AA}, \quad \delta_y = \delta_z = 1,27 \text{ \AA}$$

- |                                   |                         |
|-----------------------------------|-------------------------|
| a) all-anti-Alkylkette            | ...aaaaaaa...           |
| b) Alkylkette mit einer 2g1-Kinke | ...aaga $\bar{g}$ aa... |
| c) Alkylkette mit einer 2g2-Kinke | ...agaaa $\bar{g}$ a... |
| d) Alkylkette mit einer 2g3-Kinke | ...gaaaaa $\bar{g}$ ... |
| e) Alkylkette mit einer 3g2-Kinke | ...aga $\bar{g}$ aga... |
| f) Alkylkette mit einer 3g3-Kinke | ...gaaa $\bar{g}$ ag... |

## Modell 2:

Die vorstehenden Überlegungen gelten für eine Einzelkette. In den dicht an dicht liegenden Ketten im Schichtzwischenraum sind im energiegunstigsten Fall Kinken so eingebaut, daß die Ketten maximalen Van-der-Waals'schen Kontakt behalten. Die Lage einer Kinke verschiebt sich daher von Kette zu Kette: es liegt ein Kinkblock vor.

Abb. B-14 zeigt, wie solche Kinkblöcke in der Lage sind, die Störungen auszugleichen, die durch isometrische Zwischenschichtkationen (Punktdefekte) hervorgerufen werden.

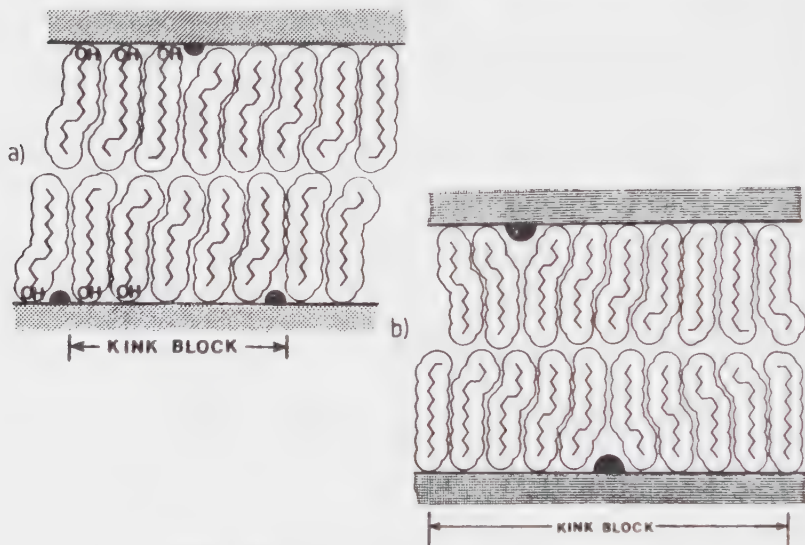


Abb. B-14 Modell 2:

Anpassung von Alkylketten an Kationen über die Ausbildung von Kinkblöcken mit einer Kinke

a) bei kleinem anorganischen Kation

b) bei großem anorganischen Kation

Kinetisch betrachtet induziert das Kation im nächstgelegenen Kettenende eine Kinke; diese wirkt wieder als Keim für die Kinke der nächsten Kette, usf. Kinkblöcke bilden sich also in einer kooperativen Reaktion.

Der theoretische Schichtabstand eines Modells nach Abb. B-14 mit einer Kinke pro Kette (Modell 2) liegt um  $2 \cdot 1,27 \approx 2,5 \text{ \AA}$  unter dem Modell nach Gl.1 und um  $4-5 \text{ \AA}$  unter den experimentellen Werten.

### Modell 3:

Es liegt auf der Hand, den Grund für die Diskrepanz zwischen den experimentellen und den theoretisch (nach Modell 1 oder Modell 2) erwarteten Schichtabständen in dem Vorliegen einer Wasserschicht zu suchen. In der präparativen Beschreibung war bereits darauf hingewiesen worden, daß man im Ausgangsmaterial mit einer Wasserschicht von 2,6 - 2,8 Å oder zumindest mit Resten dieser Schicht rechnen muß\*.

Zweifellos werden gerade die Wassermoleküle, die mit Kationen koordiniert sind, in der Konkurrenz mit den weniger polaren Alkanolmolekülen ihren Platz an den inneren Silicatoberflächen behauptet haben\*\*.

Die Kationen selbst liegen aus Coulomb'schen Gründen der Silicatoberfläche auf;  $H_2O$ -Moleküle werden also die Kationen in der Art einer planaren Wasserinsel umgeben und dabei die unterschiedlich großen Kationen mehr oder weniger maskieren.

\* Auch die Tetradecanolpräparate selbst können aus der Gasphase noch langsam Wasser aufnehmen, wobei sich der Schichtabstand um 2,5 bis 5 Å erhöht. Unter flüssiger Phase gibt es - von zwei Ausnahmen, Mg und Ba, abgesehen - keine Schichtabstandserhöhung. Der Eintritt von Wasser ist hier wahrscheinlich wegen der hydrophoben Natur der Einlagerungsverbindung und der Oberflächenspannung des Wassers kinetisch behindert. Die Auswertung der Aufnahmen ist durch Tetradecanol-Reflexe erschwert (s. Anhang 4).

\*\* Das übrige Wasser ist wohl bei der Trocknung weitgehend entfernt worden. Im Hendrick'schen Bild der Wasserschicht sind das die Moleküle, die nur durch Wasserstoffbrücken mit der Schichtoberfläche gebunden sind, ferner das lockere Wasser in der Mitte der Hendrick'schen Sechsringe (St. B. Hendrick, 1938).

Diese Auffassung bringt zwei Konsequenzen mit sich:

Für die Interpretation der Schichtabstände:

Wenn überhaupt Kinken eingebaut werden, kann der Grund nicht in einem Anschmiegen der Ketten an das Kation zu suchen sein. Eine Wasserinsel dagegen wird für ein Anschmiegen schon zu groß sein: eher werden die Ketten auf der Wasserinsel stehen, unabhängig von der Größe des Kations.

Für die Deutung der Umwandlungstemperatur:

Trotz Maskierung durch die Wassermoleküle muß die Größe des Kations den beobachteten Einfluß auf die Umwandlungstemperatur  $\beta$ - $\alpha$  ausüben können.

Die folgende Argumentation zur Deutung der Schichtabstände kann nur als Vorschlag verstanden werden. Feinheiten, wie z.B. das Relief der Silicatoberfläche, mußten dabei außerhalb der Betrachtung bleiben.

Zunächst kann man mit gutem Grund den errechneten Wert von  $48,3 \text{ \AA}$  aufgeben und durch einen experimentellen Schichtabstand ersetzen, denn die Inkremente in Gl. 1 sind so gewählt, daß sie ein umfangreiches Untersuchungsmaterial mit Kettenlängen von  $n_C = 6$  bis  $n_C = 22$  möglichst gut wiedergeben. Wenn man es nur mit der Untersuchung einer bestimmten Doppelschicht (aus Tetracyclketten) zu tun hat, ist es zweifellos besser, sich auf eine Vergleichssubstanz zu beziehen, wo nach aller Kenntnis eine Doppelschicht, wenn nicht rein, dann doch so ideal wie möglich ausgebildet ist, denn man nimmt so aus der Interpretation kleine Störungen und Unsicherheiten heraus, die mit dem beobachteten Effekt nichts zu tun haben. Die geeignete Vergleichssubstanz ist der Tetracyclammonium-Tetradecanol-Montmorillonit (von Schwaiba) mit einem Schichtabstand von  $49,3 \text{ \AA}$ .

Die auf diesen Vergleichswert bezogenen Unterschiede  $d_{\text{exp.}}$  -  $d_{\text{theor.}}$  sind in Zeile 3 der folgenden Tab. B-6 aufgeführt.

Tab. B-6 Unterschiede  $d_{\text{exp.}}$  -  $d_{\text{theor.}}$  für verschiedene Strukturvorschläge.  
Tetradecanolphase des M -Montmorillonits von Schwaiba (M = Alkali, Erdalkali)

| Nr. | Struktur                                                                                | $d_{\text{theoretisch}}$<br>(Å) | $d_{\text{experimentell}} - d_{\text{theoretisch}}$ (Å) |                 |                |                  |                  |                                   |
|-----|-----------------------------------------------------------------------------------------|---------------------------------|---------------------------------------------------------|-----------------|----------------|------------------|------------------|-----------------------------------|
|     |                                                                                         |                                 | Kationen                                                |                 |                |                  |                  |                                   |
|     |                                                                                         |                                 | Li <sup>+</sup>                                         | Na <sup>+</sup> | K <sup>+</sup> | Mg <sup>2+</sup> | Ca <sup>2+</sup> | Sr <sup>2+</sup> Ba <sup>2+</sup> |
| 1   | Modell 1: Doppelschicht aus senkrecht stehenden all-anti-Ketten (Berechnung nach Gl. 1) |                                 | 1,6                                                     | 2,1             | 2,1            | 2,2              | 1,5              | 2,5 2,4                           |
| 2   | Modell 2: Doppelschicht aus senkrecht stehenden Ketten mit einer Kinke pro Kette        | 48,3 - 2,1, 27                  | 4,1                                                     | 4,6             | 4,6            | 4,7              | 4,0              | 5,0 4,9                           |
| 3   | Modell 1; Tetradecylammonium-Tetradecanol-Montmorillonit als Bezugssubstanz             |                                 | 0,6                                                     | 1,1             | 1,1            | 1,2              | 0,5              | 1,5 1,4                           |
| 4   | Wie 3, jedoch mit einer Wasser-schicht                                                  | 49,3 + 2,8                      | 52,1                                                    | -2,2            | -1,7           | -1,7             | -1,6             | -2,3 -1,3 -1,4                    |
| 5   | Wie 4, jedoch mit einer Kinke pro Kettenbündel                                          | 52,1 - 1,3                      | 50,8                                                    | -0,9            | -0,4           | -0,4             | -0,3             | -1,0 -0,0 -0,1                    |
| 6   | Wie 5, jedoch mit 2 Kinken pro Kettenbündel                                             | 50,8 - 1,3                      | 49,5                                                    | 0,4             | 0,9            | 0,9              | 1,0              | 0,3 1,3 1,2                       |

Im nächsten Schritt (Zeile 4) wird eine Wasserschicht eingeführt. Es ist plausibel, daß diese Wasserschicht nicht doppelt (an jeder Schichtoberfläche) in Rechnung zu stellen ist, denn sie ist nur lückenhaft vorhanden, und die verbleibenden Wasserinseln müssen sich auf beide Schichtoberflächen verteilen.

An dieser Stelle ist es zweckmäßig, sich mit einer Oberschlagsrechnung den Anteil der Wasserinseln an der inneren Schichtoberfläche klar zu machen. Die Schichtladung beträgt 0,34 Elementarladungen/ $\text{Si}_4\text{O}_{10}$ -Einheit, die Basisfläche dieser Einheit ist  $\frac{1}{2} a_0 \times b_0 \approx \frac{1}{2} (5,2 \times 9,0) = 23,4 \text{ \AA}^2$ . Mithin steht bei großem Schichtabstand einem 2-wertigen Kation eine Fläche von  $2 \cdot \frac{23,4}{0,34/2} = 275 \text{ \AA}^2$  zur Verfügung. Der mittlere Abstand der Kationen einer Oberfläche ist damit ca. 17 Å.

Rechnet man für jedes Kation mit einer Koordination von 6 (sich berührenden)  $\text{H}_2\text{O}$ -Molekülen, dann beträgt die Fläche einer Wasserinsel rund  $50 \text{ \AA}^2$  ( $r_{\text{O}^{2-}} = 1,32 \text{ \AA}$ ). Die Ketten, die von einer Wasserinsel ausgehen, machen daher grob  $\frac{50}{275} \approx 0,18$  der Gesamtzahl der Ketten aus.

Weitaus der größte Teil der Ketten wird also als Doppelschichtblock von Silicatfläche zu Silicatfläche ohne Vermittlung von Wasser ausgehen. Dieser Teil muß als "strukturebestimmend" (aber nicht als schichtabstandsbestimmend) angesehen werden; er liegt in der energieärmsten Form der all-anti-Konformation vor und würde für sich einen Schichtabstand von etwa 49,3 Å erfordern.

Mit zweiwertigen Kationen beginnen nur etwa 20 % der Ketten auf der Oberfläche von Wasserinseln; pro Wasserinsel gut 2 Ketten\*. Dieses Kettenbündel hat aus statistischen Gründen eher ein Kettenpaar gegenüber, das direkt auf der

---

\* siehe S. 137

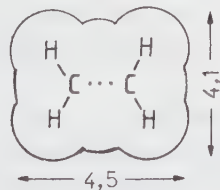
Silicatoberfläche aufsitzt, als eines, das auf einer Wasserinsel anfängt. Es liegt daher nahe, daß Ketten, die auf einer Wasserinsel beginnen, durch Einbau von Kinken gestaucht werden, damit sie sich so weit wie möglich den überwiegend vorhandenen normalen Doppelschichtblöcken anpassen können <sup>\*\*</sup>. Zeile 5 in Tab. B-6 gibt die Zahlenverhältnisse wieder, die sich beim Einbau einer Kinke pro Kettenbündel ergeben.

Man sieht, daß nun - von zwei Ausnahmen, Li und Ca, abgesehen - die offen bleibenden Diskrepanzen im Bereich der Meßfehler liegen.

Allerdings liegen die experimentellen Schichtabstände systematisch unter den theoretischen. Dieser Gang leuchtet im Prinzip auch ein, denn bei einem Schichtabstand von  $50,8 \text{ \AA}$  haben die normalen Doppelschichtblöcke in der Mitte noch eine Lücke von  $50,8 - 49,3 = 1,5 \text{ \AA}$ . Diese Lücke wird wahrscheinlich durch ein Abbiegen der Enden der Kettenbün-

\* (S. 136)

Bei einwertigen Kationen sind es 35 %. Der Kationenabstand beträgt hier ca.  $12 \text{ \AA}$ . Empirisch ermittelte Werte für den Querschnitt einer Kette liegen bei  $20 - 21 \text{ \AA}^2$ . Die Berechnung ergibt mit den Querdimensionen  $4,1 \text{ \AA}$  und  $4,5 \text{ \AA}$  einen Querschnitt von  $18,9 \text{ \AA}^2$  (G. Lagaly u. A. Weiss; 1971).



\*\* Die mögliche Störung infolge des Weiterreichens der Kinken in die Doppelschichtblöcke wird nicht weiter diskutiert.

del, wie auch durch gelegentliche Parallelversetzung der Doppelschichtketten (unter Aufgeben des Kontaktes mit der Schichtoberfläche) gemildert. Eine zweite Kinke, welche die Lücke von  $1,5 \text{ \AA}$  nahezu zum Verschwinden bringen würde, kann in den schmalen Kettenbündeln offenbar nicht realisiert werden.

Solche Feinheiten überdehnen aber das experimentelle Material schon beträchtlich. Nur die Grundauffassung kann mit einiger Berechtigung vorgetragen werden: In den Niedertemperatur-Tetradecanol-Phasen der Erdalkali- und Alkali-Montmorillonite von Schwaiba ist die normale all-anti-Doppelschicht strukturebeherrschend. Ca. 20 % bzw. 35 % der Ketten beginnen auf einer Wasserinsel und stören die regelmäßige Anordnung. Die Störung wird durch Stauchung dieser Ketten weitgehend gemildert.

Der Strukturvorschlag ist für den Fall zweiwertiger Kationen in den Abb. B-15 und B-16 mit guter Näherung maßstabgetreu dargestellt. Im Vergleich mit Abb. B-15 soll Abb B-16 vor allem das Übergewicht der Doppelschichtblöcke mit Ketten in normaler all-anti-Konformation demonstrieren!

b. Schichtabstandsänderungen im Bereich der Niedertemperaturformen ( $\beta_1, \beta_2, \beta_3, \dots \beta_\omega$ )

Innerhalb der  $\beta$ -Phase nimmt der Schichtabstand mit steigender Temperatur ab, und zwar nicht monoton, sondern in oft unregelmäßig erscheinenden kleinen Sprüngen, die aber gelegentlich (Abb. B-3) als ausgeprägte Stufen ausgebildet sind. Die Sprünge, und auf jeden Fall die Stufen, liegen außerhalb der Fehlergrenze. Es besteht kein Zweifel, daß sich in ihnen das Auftreten von Kinken äußert.

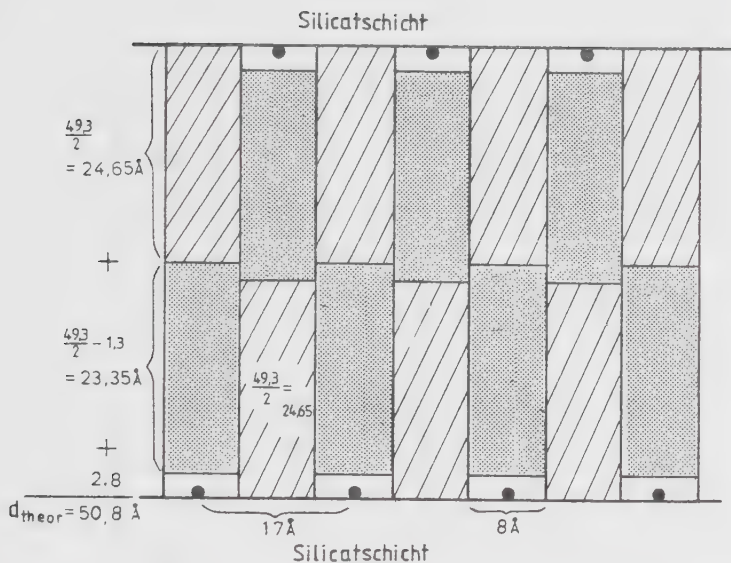


Abb. B-15 Schichtzwischenraum einer Tetradecanol Phase des M-Montmorillonit von Schwaiba ( $M = \text{Mg}^{2+}, \text{Ca}^{2+}, \text{Sr}^{2+}, \text{Ba}^{2+}$ )  
Schmatisch ; Projektion auf (001)

- Kation ( $r = 0,6 \text{ \AA}$ )
- Wasserinsel
- Kettenbündel auf der Wasserinsel;  
 $\text{C}_{14}\text{H}_{29}\text{OH}$  Ketten mit einer Kinke
- ▨ Ketten mit all-anti-Konformation

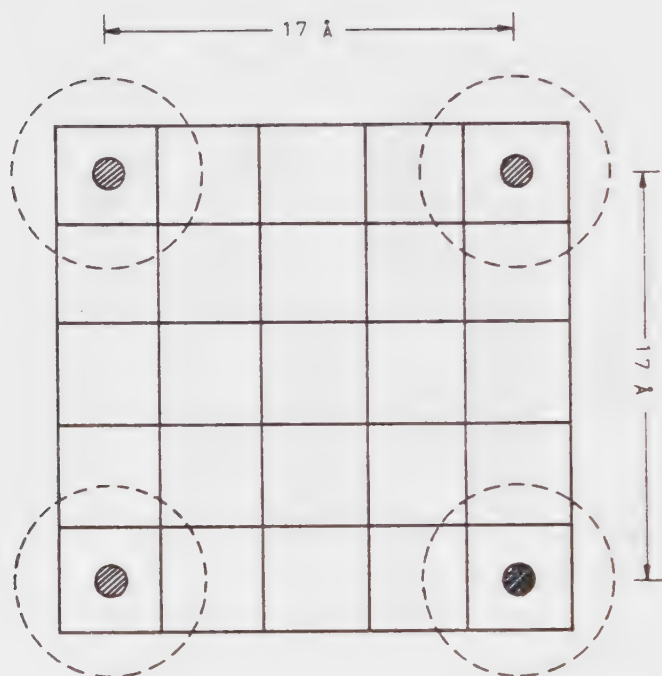


Abb. B-16 Schichtzwischenraum einer Tetradecanol Phase des M-Montmorillonit von Schwaiba ( $M = Mg^{2+}, Ca^{2+}, Sr^{2+}, Ba^{2+}$ ) Schematisch ; Projektion auf (010)

- ☐ Querschnitt einer senkrecht stehenden Kette (  $4,5 \times 4,5 \cdot 20 \text{ \AA}^2$  )
- ☒ Querschnitt einer Wasserinsel aus 6  $H_2O$  ; mit Kation ( $r = 0,6 \text{ \AA}$ )

In anderen Arbeiten, z.B. bei n-Alkylammonium-n-Alkanol-Montmorilloniten (Dissertation, S. Fitz, 1977) stellen sich die diskreten Schichtabstandsänderungen viel klarer dar. Oft weist die  $\beta$ -Phase mehrere Stufen von 1,1 - 1,3 Å auf, was der sukzessiven Einführung von Kinken entspricht. Die einzelnen Phasen werden als  $\beta_1$ ,  $\beta_2$ , ...  $\beta_\omega$ -Phasen bezeichnet, in der Reihenfolge, wie sie aus der  $\beta_0$ -Phase entstehen, ohne daß damit etwas über die Zahl der eingebauten Kinken gesagt werden soll.

Es ist verständlich, daß sich in einem n-Alkylammonium-n-Alkanol-Montmorillonit das Auftreten von Kinken mit steigender Temperatur ungehinderter zu erkennen gibt. Das langkettige organische Kation stört nicht die dichte Packung der eingelagerten Moleküle, weil es sich selbst an den Konformationsänderungen beteiligen kann. Hingegen wirken bei den Temperaturuntersuchungen an den Einlagerungsverbindungen der vorliegenden Arbeit die Kationen bzw. ihr Koordinationswasser mit den aufsitzenden Alkanol-Molekülen als "Punkt"-Defekte, die die regelmäßige Anordnung der Ketten stören. Der Einbau von Kinken bereits in der  $\beta_0$ -Phase (s. S. 137) kann diese Störung nicht restlos aufheben.

Nicht zuletzt ist in Erinnerung zu halten, daß nur genügend viele und genügend große kohärente Bereiche einer einheitlichen Phase einen befriedigend scharfen Reflex liefern: Punkt-Defekte können für eine Verschmierung von Phasenübergängen  $\beta_i \rightarrow \beta_j$  mit der Temperatur verantwortlich sein mit der Folge, daß die Reflexe breiter werden und nur einen Mittelwert für den Schichtabstand liefern.

### 1.3. Hochtemperaturform ( $\alpha$ -Phase)

Die starke Schichtabstandsänderung beim Übergang der  $\beta$ -Phase in die  $\alpha$ -Phase ist mit ziemlicher Sicherheit mit einem Austritt von Gastmolekülen verbunden.

Man könnte vermuten, daß dabei ein Montmorillonit mit einer Monoschicht aus senkrecht stehenden Alkylketten zurückbleibt. Dazu müßte die Schichtabstandsänderung aber ca. 20 Å (= eine Tetradecanolkette) betragen, während experimentell nur eine Verminderung um ungefähr 10 Å beobachtet wird. Die gemessenen Schichtabstände der  $\alpha$ -Phase sind in Tab. 7 dem theoretischen Wert für eine Monoschicht mit senkrecht stehenden Alkylketten gegenübergestellt.

Tab. B-7 Vergleich der experimentellen Schichtabstände der  $\alpha$ -Phase mit dem theoretischen Wert für eine Monoschicht

\* Berechnung sinngemäß nach Gleichung 1

| Theoretischer Schichtabstand als Monoschicht* (Å) | experimentelle Schichtabstände (Å) |                 |                  |                  |                  |                  |
|---------------------------------------------------|------------------------------------|-----------------|------------------|------------------|------------------|------------------|
|                                                   | Kation                             |                 |                  |                  |                  |                  |
|                                                   | Li <sup>+</sup>                    | Na <sup>+</sup> | Mg <sup>2+</sup> | Ca <sup>2+</sup> | Sr <sup>2+</sup> | Ba <sup>2+</sup> |
| 28,7                                              | 40,0                               | 39,5            | 41,5             | 41,0             | 38,6             | 38,5             |

Die Deutung der  $\alpha$ -Phase muß also vom Modell der Doppelschicht ausgehen und Vorschläge für einen Umbau dieser Anordnung liefern.

Es ist unwahrscheinlich und widerspricht auch den in anderen Arbeiten (z.B. G. Lagaly, 1971; S. Fitz, 1977) beobachteten Schichtabstandsänderungen innerhalb der  $\alpha$ -Phase selbst, daß dieser Umbau gleich so radikal einsetzt, daß

man von einer Mehrfachschicht dicht gepackter, aber parallel zur Silicatfläche liegender Ketten sprechen könnte. Eher ist eine Monoschicht aus flach liegenden Ketten der Endzustand bei sehr hoher Temperatur. Andererseits schließt der Verlust an Gastmolekülen eine Interpretation mit der geringstmöglichen Änderung aus, nämlich einer weiterhin dicht gepackten Doppelschicht, jedoch mit geneigten Ketten, die, um die experimentellen Werte zu erklären, einen Neigungswinkel zur Schichtebene von ca.  $50^\circ$  haben müßten. Eine durch Austreten von Gastmolekülen gelockerte Doppelschicht mit einem Neigungswinkel von etwa  $50^\circ$  wiederum wäre nicht stabil, weil dabei zu viele Ketten ihren Van-der-Waals'schen Kontakt aufgeben müssen. Erst bei einem kleineren Neigungswinkel wäre wieder eine vollkommen dichte Packung möglich, d.h. bei Schichtabständen, die unter den experimentell beobachteten liegen. Es erscheint daher zwingend, daß man für die  $\alpha$ -Phase das Konzept einer vollkommen dichten Packung aufgeben muß.

In der Literatur (G. Lagaly u. A. Weiss, 1971; G. Pfirman, 1972) werden vor allem zwei Modelle diskutiert, die gestatten, die Van-der-Waals-Wechselwirkung soweit zu reduzieren, wie es die beobachteten Schichtabstände erfordern. Die Modelle sind in den Abb. B-17a, B-17b dargestellt\*. Im ersten Modell (Abb. B-17a) winkeln die senkrecht stehenden Ketten mit einer Gauche-Bindung ab, im zweiten Modell (Abb. B-17b) wird die Bildung von Jogs (Kinken höherer Ordnung) angenommen. In den Modellen treten zeolithische Hohlräume auf, die mit unregelmäßig geknäuelten Ketten aufgefüllt sein können. Diese zeolithische eingebauten Moleküle versteifen die Grundstruktur. Beide Modelle sind in der Lage, die beobachteten Schichtabstände wiederzugeben.

---

\* Von der Komplikation durch das Koordinationswasser wird im vorliegenden Zusammenhang abgesehen.

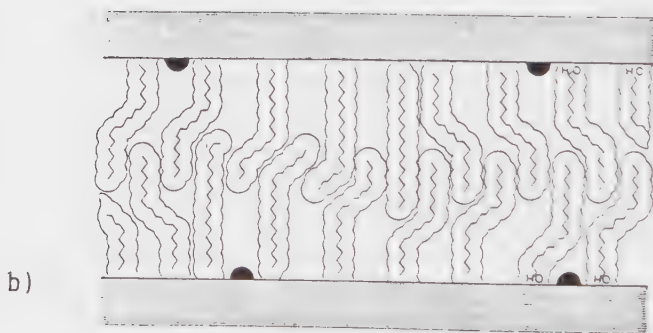
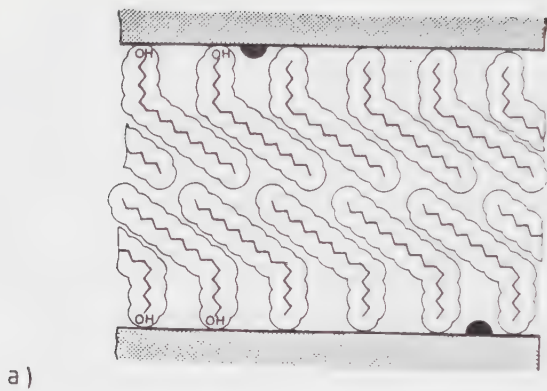


Abb. B-17 Kettenanordnung im Schichtzwischenraum von Hochtemperaturphasen

a) Gauche-Block Struktur

b) Jog Struktur

Andere in der Literatur (L. Beck u. P.C. Högele, 1976) diskutierte Vorstellungen sind weniger wahrscheinlich, so kann eine helicale Anordnung von Ketten nicht zutreffen, weil hierbei der Schichtabstand wenig abnimmt. Auch die extreme Auffassung, daß bei der  $\beta \rightarrow \alpha$  Umwandlung die Doppelschicht zu unregelmäßig geknäuelten Alkylketten aufschmilzt, hat wenig für sich, da mit weiter steigender Temperatur innerhalb der  $\alpha$ -Phase wieder diskrete Schichtabstandsänderungen beobachtet werden.

#### 1.4. $\beta$ - $\alpha$ -Umwandlung

##### a. Der Einfluß des Kations auf die Umwandlungstemperatur

###### Allgemeines:

Man kann im Kern davon ausgehen, daß in allen bisher aus der Literatur bekannten Einlagerungen langkettiger Gastkomponenten (vom Typ  $C_2H_{2n+1}X$ ;  $X = OH, NH_2$ ) in Schichtengitter unter geeigneten Bedingungen eine Doppelschicht eingebaut wird, also die Struktureinheit der reinen kristallinen Gastkomponente. Geeignete Bedingungen sind: nicht zu hohe Temperatur, Überschuß an Gastkomponente.

Zwischenschichtkationen, chemische Natur und Relief der inneren Schichtoberflächen können die Doppelschicht mehr oder weniger modifizieren (z.B. durch Schrägstellung der Ketten), insbesondere bei kürzeren Ketten ( $n < 10$ ).

In einem Temperaturintervall von i.a. gut  $10^\circ C$  wandelt sich die Doppelschicht ( $\beta$ -Phase) unter Austritt von Molekülen in die lockere Packung der  $\alpha$ -Phase um; in diesem Temperaturbereich, der je nach System auch wesentlich schärfer sein kann, liegen beide Phasen "nebeneinander" vor <sup>\*</sup>. Die mittlere Umwandlungstemperatur und auch der

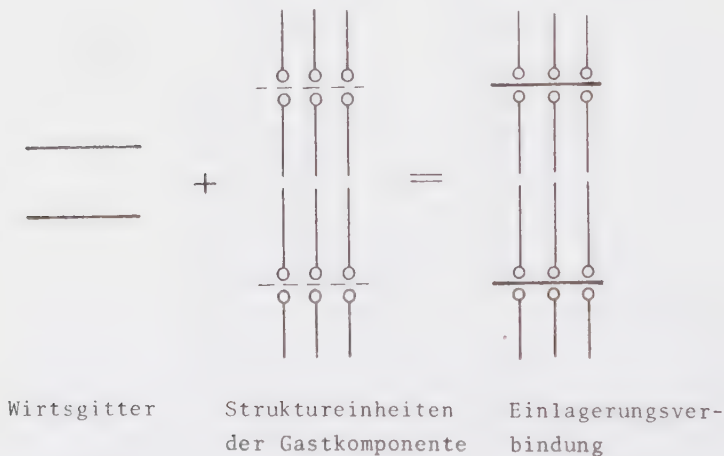
---

<sup>\*</sup> Meistens innerhalb ein und desselben Kristalls als statistische Aufeinanderfolge, erkennbar an der fehlenden Integralität der 001-Serie. Seltener als getrennte Kristalle.

Beginn der Umwandlung liegen meistens 10 - 20 °C über dem Schmelzpunkt der reinen Gastkomponente. Kurzkettige Moleküle können diese Regeln durchbrechen: So sind z.B. in der vorliegenden Arbeit die Octanol-Phasen mit Übergangsmetallen als Zwischenschichtkationen noch bei Raumtemperatur als (leicht geneigte) Doppelschicht stabil, obwohl Octanol bereits bei - 15 °C schmilzt. Die  $\beta \rightarrow \alpha$  Umwandlung von Dodecanol-Phasen, ebenfalls mit Übergangsmetallen als Zwischenschichtkationen, liegt unter dem Schmelzpunkt der Gastkomponente ( $T_{\beta \rightarrow \alpha} < 20$  °C;  $F_p$  (Dodecanol) = 23,5 °C; P. Brunner, 1977).

Wegen der Nähe zum Schmelzpunkt der reinen Gastkomponente läßt sich die  $\beta \rightarrow \alpha$  Umwandlung als eine Art Ersatz für den Schmelzvorgang deuten.

Versuchsweise kann man eine Einlagerungsverbindung als Kristall einer Gastkomponente auffassen, der durch viele undurchlässige und starre Grenzflächen in zweidimensionale Kristallamellen von der Dicke einer Doppelschicht aufgeteilt ist. Schematisch:



Wie wird sich die Übertragung der Doppelschicht in den Schichtzwischenraum auf ihre thermische Stabilität auswirken?

- a) Beim "Schmelzprozeß" fällt in der eingelagerten Doppelschicht im Vergleich mit der Doppelschichteinheit der kristallinen Phase die Richtung senkrecht zu den Schichten für die Ausbreitung von Störungen (Desorientierungen) aus. Der Effekt wird vermutlich wie der einer Temperaturerniedrigung sein, oder anders: die Temperatur muß über den Schmelzpunkt der reinen Gastkomponente erhöht werden, damit die "gleiche" Unordnung entsteht, die den Zusammenbruch der Doppelschicht in der kristallinen Phase auslöst.

Von der Tendenz her läßt sich so auch verstehen, warum beim Zusammenbruch der  $\beta$ -Phase größere strukturierte Reste (eben die  $\alpha$ -Phase) zurückbleiben als bei einem normalen Schmelzvorgang (vgl. etwa mit dem Schmelzen von Eis). Die  $\alpha$ -Phase mit ihren zeolithisch aufgefüllten Hohlräumen wäre demnach als eine teilweise aufgeschmolzene  $\beta$ -Phase anzusehen\*.

- b) Die Grenzflächen zwischen den Struktureinheiten der kristallinen Gastkomponente (die gestrichelten Linien in der schematischen Darstellung) werden bei der Übertragung durch die inneren Oberflächen des Wirtsgitters ersetzt.

Hier lassen sich die Konsequenzen für die thermische Stabilität nicht generell voraussagen. Zwei Gesichtspunkte werden zu betrachten sein:  
der Unterschied der Bindungsenergie der polaren Endgruppen (einmal in der kristallinen Phase, das andere Mal im Wirtsgitter)

---

\* Der Austritt von Gastmolekülen aus dem Schichtzwischenraum stört die formale Analogie zum Schmelzprozeß.

und der Einfluß von Zwischenschichtkationen und Struktur der Schichtoberfläche.

### Ergebnisse und Interpretation

In der Tab. B-8 sind die Umwandlungstemperaturen in Abhängigkeit vom Kation aufgeführt. Sie stellen Mittelwerte der Umwandlungsbereiche der Aufheizkurven dar.

Tab. B-8 Umwandlungstemperaturen für die  $\beta \rightarrow \alpha$  Umwandlung der Tetradecanol-Phase des M-Montmorillonits von Schwaiba ( $M = Li^+, Na^+, Mg^{2+}, Ca^{2+}, Sr^{2+}, Ba^{2+}$ )

| Zwischenschichtkation | Umwandlungstemperatur (°C) |
|-----------------------|----------------------------|
| $Li^+$                | 78                         |
| $Na^+$                | 55                         |
| $Mg^{2+}$             | 52                         |
| $Ca^{2+}$             | 55                         |
| $Sr^{2+}$             | 60                         |
| $Ba^{2+}$             | 64                         |

In der Abb. B-18 sind diese Werte zusammen mit ähnlichen Messungen an Nontronit (G. Pfirrmann, 1973) dargestellt. Auch Ergebnisse mit zweiwertigen Übergangsmetallkationen (P. Brunner, 1977) sind aufgenommen; nur die allgemeine Lage dieser Meßpunkte ist im vorliegenden Fall von Interesse; zur genauen Interpretation des Einflusses von Übergangsmetallen ist eine Auftragung der Umwandlungstemperaturen gegen die Zahl der d-Elektronen erforderlich.

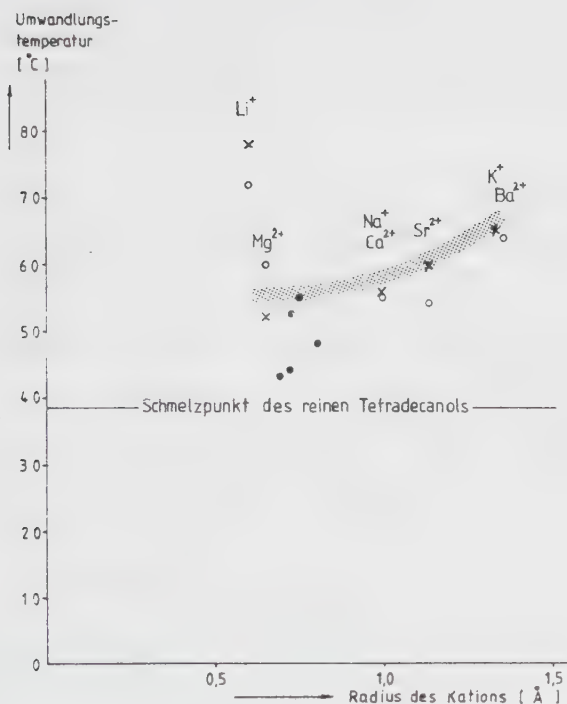


Abb. B-18 Umwandlungstemperaturen für die  $\beta \rightarrow \alpha$  Umwandlung von Tetradecanol-Phasen in Abhängigkeit vom Kationenradius

| Symbol | Wirtsgitter                                                                                                                                                               |
|--------|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| x      | Montmorillonit von Schwaiba                                                                                                                                               |
| o      | Nontronit von Kropfmühl (G. Pfirrmann, 1973)                                                                                                                              |
| ●      | Montmorillonit von Schwaiba mit $\text{Cu}^{2+}$ , $\text{Zn}^{2+}$ , $\text{Mn}^{2+}$ , $\text{Co}^{2+}$ , $\text{Ni}^{2+}$ als Zwischenschichtkation (P. Brunner, 1977) |

In der Reihe der zweiwertigen Kationen steigt die Umwandlungstemperatur deutlich, aber keineswegs besonders stark, mit dem Ionenradius an. Sieht man vom  $\text{Li}^+$  ab, so hat es den Anschein, als ob die Ionenladung keine Rolle spielt. Diese Aussage wird allerdings wenig gestützt.

Bei glimmerartigen Schichtsilicaten mit langkettigen Alkanolen wird gelten, daß zusätzlich zur statistischen Ursache (Seite 147, Absatz a) die Umwandlungstemperatur weiter erhöht wird, weil die Moleküle mit der Silicatschicht Bindungen vom Ion-Dipol Typ ausbilden, während in der reinen kristallinen Gastkomponente nur Wechselwirkungen vom Typ Dipol-Dipol vorliegen.

Dagegen läßt sich nicht von vornherein sagen, in welcher Richtung sich die Kationen bzw. die ihnen zuzuordnenden Strukturstörungen auswirken werden.

Betrachtet man die Strukturstörungen für sich, im vorliegenden Fall also die Elemente aus maskiertem Kation, Koordinationswasser und zugeordneten Alkanol-Ketten, so werden sie die Struktur versteifen, weil die Ketten aus Coulomb'schen Gründen nicht so frei an lateralen Bewegungen teilnehmen können wie die Alkanolmoleküle der Hauptblöcke. Sie erschweren auch die Bildung ausgedehnter Kinkblöcke. Die Folge wird sein: weniger, aber stabilere  $\beta$ -Phasen und eine Erhöhung der  $\beta$ - $\alpha$ -Umwandlungstemperatur.

Diese stabilisierende Funktion von Strukturstörungen wäre grob vergleichbar etwa mit dem Einbau von Kohlenstoff in Eisen.

Andererseits zwingen die Störstellen die normalen Doppelschichtblöcke, auch von sich aus einen kleinen Beitrag zur Anpassung zu leisten, z.B. über eine gewisse Unordnung in der Mittelebene der Doppelschicht (und korrespondierend

damit an der Silicatoberfläche). Dies muß sowohl zu undefinierten Schichtabstandsänderungen beim Aufheizen der  $\beta$ -Phasen führen, wie auch den früheren Zusammenbruch der  $\beta$ -Phasen begünstigen. Diese Funktion der Störstellen wäre mit der normalen Rolle von Leerstellen bei Diffusionsvorgängen usw. vergleichbar.

Die Einzeleffekte, die den Umwandlungspunkt in der einen oder anderen Richtung verschieben, seien in der folgenden Übersicht noch einmal zusammengestellt.

| Effekt               | Wirkung auf die Umwandlungstemperatur<br>verglichen mit dem Schmelzpunkt der<br>kristallinen Gastkomponente (+ = erhöhend;<br>- = erniedrigend) |
|----------------------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| Statistischer Effekt | +                                                                                                                                               |
| Bindungsenergie      | +                                                                                                                                               |
| Störstellen:         |                                                                                                                                                 |
| stabilisierend       | +                                                                                                                                               |
| destabilisierend     | -                                                                                                                                               |

Über die Beiträge der Einzelschritte lassen sich keine Aussagen machen; fest steht nur der Netto-Effekt, wonach die Umwandlungstemperatur über dem Schmelzpunkt der Gastkomponente liegt.

Es bleibt noch übrig, den Einfluß der Ionengröße auf die Umwandlungstemperatur zu erklären. Abb. B-19 gibt das Modell einer Störstelle wieder.

Silicatoberfläche und Oberfläche der Wasserinsel werden als eben aufgefaßt; die Alkanolkette ist schematisch als Säule mit quadratischem Querschnitt dargestellt. Das Kation befindet sich im Mittelloch der Wasserinsel; aus Cou-

lomb'schen Gründen liegt es der Silicatoberfläche an. Abgesehen von  $\text{Ba}^{2+}$  füllt das Kation das Loch nicht vollständig aus. Das Mittelloch hat einen Durchmesser von  $2 \times 1,3 = 2,6 \text{ \AA}$ , so daß eine reale Alkanolkette nicht oder nur wenig eintauchen kann.

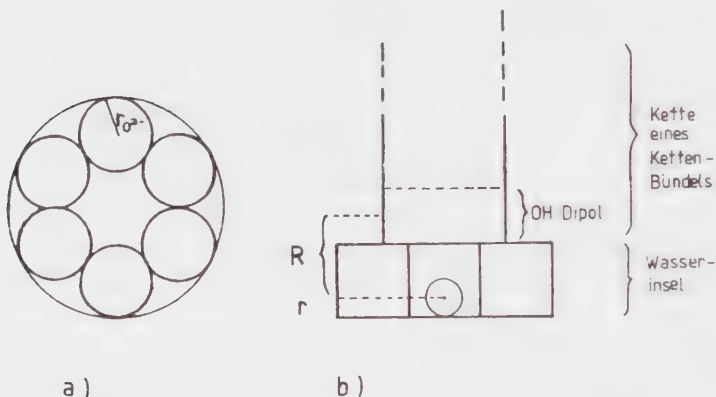


Abb. B-19 Modell einer Störstelle (schematisch; größenrichtig)

a. Wasserinsel in Aufsicht

b. Störstelle (Längsschnitt)

$$\begin{aligned}
 r_{\text{O}^{2-}} &= 1,32 \text{ \AA} \\
 a_{\text{Kette}} &= 4,5 \text{ \AA} \text{ (Kantenlänge)} \\
 r &= \text{Radius des Kations (0,6 \AA)} \\
 R &= \text{Entfernung Kation-Dipol} \\
 r + R &= W = \text{Konst.}
 \end{aligned}$$

Sofern der unterschiedliche Einfluß der Kationen überhaupt thermodynamisch-energetische Ursache hat, und nicht eher in der Kinetik liegt, wird man ihn in der Hauptsache auf

die unterschiedlichen Wechselwirkungen zwischen bereits hydratisierten Kationen und den aufsitzenden Alkanolketten zurückführen und weniger auf die unterschiedlichen Bildungsenthalpien der hydratisierten Kationen selbst. Unterschiede in der Gitterenergie der wasserfreien Alkali- und Erdalkali-Silicate und Unterschiede in den Hydratisierungsenthalpien bleiben also außer Betracht.

Die Bindungsenthalpie  $\Delta H'_{st}$  einer Störstelle (Anziehung zwischen Ion und OH-Dipol) ist im obigen Modell umso größer, je größer (!) der Kationenradius und umso größer die Ladung ist. Sei Z die Ladung des Kations, dann wird ungefähr gelten

$$H'_{st} \sim \frac{Z}{R^2} = \frac{Z}{(W-r)^2}$$

worin R der Abstand Ion-Dipol, W eine Konstante (im wesentlichen die Dicke der Wasserinsel) und r der Kationenradius ist.

Der Exponent 2 rührt vom Anziehungsgesetz zwischen Ion und Dipol her. Das kann nur in sehr grober Näherung richtig sein, weil Dipollänge und R vergleichbar groß sind.

Die Zahl N der Störstellen pro  $Si_4O_{10}$ -Einheit ist umgekehrt proportional der Ladung des Kations,  $N \sim \frac{1}{Z}$ , so daß die Bildungsenthalpie  $\Delta H_{st} = \Delta H'_{st} \cdot N$  aller Störstellen pro  $Si_4O_{10}$ -Einheit unabhängig von der Ladung ist. Diese Feststellung wird nicht abhängen von Feinheiten des Modells, wohingegen die Aussage, daß die Bildungsenthalpie mit wachsendem Radius des Kations ansteigt, an das Modell gebunden ist und angreifbar bleibt.

Die  $\beta$ - $\alpha$  Umwandlungsenthalpie  $\Delta H$  wird sich näherungsweise aus einem Störungsabhängigen Anteil A und  $\Delta H_{st}$  zusammensetzen, sofern für die Bildung der  $\alpha$ -Phase die Energie der Störstellen aufgebracht werden muß (d.h. in der  $\alpha$ -

Phase keine Wechselwirkung mehr zwischen Kettenbündel und -nach wie vor- intakter Wasserinsel vorliegt).

$$\Delta H = A + \Delta H_{st}$$

Im Gleichgewicht gilt  $\Delta G = \Delta H - T_u \cdot \Delta S = 0$  oder

$$T_u = \frac{\Delta H}{\Delta S} = \frac{A + \Delta H_{st}}{\Delta S}$$

worin noch  $T_u$  die Umwandlungstemperatur und  $\Delta S$  die Umwandlungsentropie sind\*.

Wenn man noch näherungsweise die Umwandlungsentropie unabhängig vom (maskierten !) Kation ansetzt, ist der Gang der Umwandlungstemperatur verständlich, denn mit steigendem Kationenradius steigt der  $\Delta H_{st}$  Anteil von  $\Delta H$ . Das abweichende Verhalten von  $Li^+$  bleibt unerklärt.

Man kann für eine Konsistenzüberprüfung versuchen, den  $\Delta H_{st}$  Anteil an der Umwandlungsenthalpie anhand der experimentellen Daten abzuschätzen.

Rechnet man für  $Mg^{2+}$  mit einer Umwandlungstemperatur um  $50^\circ C$  und für  $Ba^{2+}$  um  $65^\circ C$ , dann wird zunächst

$$\frac{T_u^{Ba}}{T_u^{Mg}} = \frac{A + \Delta H_{st}^{Ba}}{A + \Delta H_{st}^{Mg}} \approx 1,05$$

und mit

$$\Delta H_{st} \sim \frac{1}{(W-r)^2}$$

\* Wenn  $\Delta H_{st} \sim \frac{1}{(W-r)^2}$  angesetzt wird, käme

$$T_u = C + C' \frac{1}{(W-r)^2} \quad (C, C': \text{Konstanten})$$

Der Steigungsverlauf dieser Funktion hat das richtige Vorzeichen:

$$\frac{\partial^2 T_u}{\partial r^2} > 0$$

wird mit den entsprechenden Ionenradien und versuchsweise  
 $W = 3,8 \text{ \AA}$  (Wasserschicht + halbe Dipollänge)

$$\frac{\Delta H_{st}^{Ba}}{\Delta H_{st}^{Mg}} \approx 1,65$$

woraus nach Umformung

$$\frac{\Delta H_{st}^{Mg}}{\Delta H} \approx 0,08 \quad \text{und} \quad \frac{\Delta H_{st}^{Ba}}{\Delta H} \approx 0,13$$

Die Störstellenenergien liegen damit in einer prozentualen Größenordnung, die mit dem Anteil der Störstellen an der Gesamtzahl der Ketten verträglich ist.

## b. Hysterese

Bei der Abkühlkurve beginnt die Umwandlung erst bei einer tieferen Temperatur als sie bei der Aufheizkurve aufhörte: es bildet sich also ein Hysteresegebiet aus, ganz ähnlich wie bei der Magnetisierung von Eisen. Die Rolle der äußeren Feldstärke wird von der Temperatur übernommen, an die Stelle des "Strukturmaßes" Magnetisierung tritt der Schichtabstand.

Zur Zeit kann nicht eindeutig entschieden werden, ob es sich um eine echte strukturell bedingte Hysterese handelt wie etwa beim Eisen, oder ob dieser Effekt auf einer kinetischen Hemmung beruht, wie z.B. dem behinderten Durchtritt von Alkanolmolekülen durch die Grenzfläche Schichtsilicat/äußerlich anhaftende Gastkomponente.

Hystereseerscheinungen treten im allgemeinen stets in Verbindung mit kooperativen Reaktionen auf, wie z.B. bei Ferroelektrizität, Ferromagnetismus oder Supraleitung. Von der

Form her ähnliche Hystereseerscheinungen hat Träuble (1971) an Lipiddoppelschichten beobachtet. Diese organischen Systeme haben eine gewisse Ähnlichkeit mit den in der vorliegenden Arbeit verwendeten Modellsystemen.

Die senkrecht stehenden bimolekularen Tetradecanol-Schichten, allgemein: Alkanol-Doppelschichten, kann man als Modelle der Lipidschichten biologischer Membranen auffassen.

In biologischen Membranen kommen zum Teil Ketten sehr unterschiedlicher Kettenlänge vor. Damit sind auch in diesen Systemen entsprechend große Hohlräume möglich, in die andere Moleküle eintreten können. Es läßt sich vorstellen, daß in Membranen mit einem hohen Anteil an ungesättigten Alkylketten und Ketten verschiedener Länge Moleküle wie Cholesterol aufgenommen werden. Wenn das Cholesterol ähnlich wirkt wie im vorliegenden Fall das zeolithisch eingebaute n-Tetradecanol, sollte seine Einlagerung die Membran versteifen. Im Sinne der Träuble'schen Permeationshypothese würde diese Versteifung eine wesentliche Verminderung der Konzentration der Carrier für den unspezifischen Transport, und damit eine Herabsetzung der Permeation bedeuten.

Da bei der Hystereseerscheinung der Zustand eines Systems von dessen Vorgeschichte abhängt, können diese als Informationsspeicher funktionieren. Bei biologischen Systemen ist die Informationsspeicherung von besonderem Interesse, da die biochemischen Mechanismen des Gedächtnisses bisher noch nicht vollständig geklärt werden konnten. Es scheint nach den bisherigen Ergebnissen der Alkanol-Einlagerungen durchaus möglich zu sein, daß biologische Membranen und insbesondere die biomolekularen Lipidschichten für die verwendeten Systeme ein gutes Modellsystem bilden (G. Lagaly, 1976), auf diesem Wege Informationen kurzzeitig speichern können.

## 2. Einlagerung von Thiolen

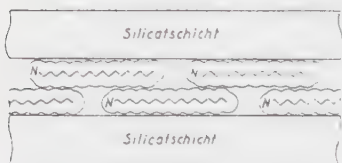
Die Einlagerung von langkettigen Thiolen  $C_nH_{2n+1}SH$  ( $n = 12, 14, 16, 18$ ) in Schichtsilicate mit Übergangsmetallen als Zwischenschichtkationen warf im Fortgang der Arbeit immer wieder Interpretationsprobleme auf. Dies führte dazu, die Untersuchungen nicht nur auf den Montmorillonit von Schwaiba, sondern auch auf andere Schichtsilicate (Beidellit von Unterrupsroth, Bentonit von Panther Creek) zu erstrecken. Ferner mußten langkettige organische Kationen in die Betrachtung hereingenommen werden. Die folgende Darstellung weicht erheblich von der zeitlichen Reihenfolge der Experimente ab.

### 2.1. Einlagerung von Hexadecanthiol und Tetradecanthiol in Hexadecylammonium-Beidellit von Unterrupsroth

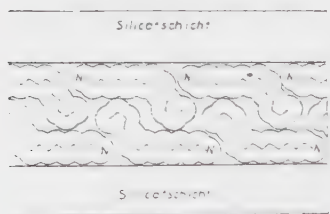
Die Ausgangssubstanz ( $C_{16}H_{33}NH_3^+$ -Beidellit) wurde von anderer Seite zur Verfügung gestellt. Die Schichtladung beträgt 0,44 Elementarladungen pro  $Si_4O_{10}$ -Einheit, liegt also um 25 - 30 % höher als beim Montmorillonit von Schwaiba; die negative Überschußladung einer Schicht entsteht hauptsächlich durch diadochen Ersatz von Si gegen Al in den beiden Tetraederschichten. Der Schichtabstand der bei 65 °C und 0,01 Torr getrockneten Verbindung beträgt 20,8 Å; auf Grund des hydrophoben Charakters wird an Luft kaum Wasser aufgenommen. Wie die Untersuchungen von Lagaly und Weiss (1970; 1971) ergeben haben, liegen in Akylammonium-Schichtsilicaten mit niedriger Schichtladung (Montmorillonite, Bentonite und Beidellite) die Kationen parallel zur Silicatoberfläche, und zwar bis zu einer gewissen Kettenlänge als Einfachschicht mit einem Schichtabstand von ca. 13,5 - 14,0 Å, unabhängig von der Schichtladung. In Abb. B- 20 ist dies schematisch gezeigt.



a



b



c

Abb. B-20

Flach liegende Schichten aus Alkylammoniumionen in niedrig geladenen Schichtsilicaten (Alle Ketten noch unterhalb der Grenzkettenlänge des Ions)

- a: Einfachschicht
- b: Zweifachschicht
- c: Pseudodreifachschicht

Die Grenzkettenlänge, bei der die Silicatschicht gerade dicht bedeckt ist, hängt von der Schichtladung ab: Nach Laglay und Weiss kann man für den Flächenbedarf  $A_c$  einer Alkylammoniumkette mit  $n_c$  C-Atomen ansetzen:

$$A_c = 1,26 \cdot 4,5 \cdot n_c + 14 \text{ (Å}^2\text{)}$$

Darin ist 1,26 Å die Projektion des C-C -Abstands auf die Kettenachse; 4,5 Å ist die größte Querdimension der Kette und 14 Å<sup>2</sup> berücksichtigen den Flächenbedarf der Endgruppen (NH<sub>3</sub><sup>+</sup> bzw. CH<sub>3</sub>-Gruppe). Andererseits gilt für die Äquivalentfläche (= Fläche pro Elementarladung, wenn nur eine Lage Kationen zwischen den Schichten möglich ist)

$$A_e = \frac{1}{2} \frac{a_o \times b_o}{\xi}$$

worin  $a_o$  und  $b_o$  die Achsen der Elementarzelle sind (Å) und  $\xi$  die Schichtladung (in Elementarladungen pro Si<sub>4</sub>O<sub>10</sub>-Einheit). Der Faktor  $\frac{1}{2}$  rührt daher, daß die Elementarzelle 2 Si<sub>4</sub>O<sub>10</sub><sup>-</sup> Einheiten enthält.

Monomolekulare Bedeckung ist erreicht, wenn  $A_c = A_e$ , also

$$1,26 \cdot 4,5 \cdot n_c + 14 = \frac{a_0 \times b_0}{2 \xi}$$

Bei längeren Ketten beginnt der Aufbau einer Zweifachschicht (Abb. B-20b) mit einem Schichtabstand von ca. 17,6 - 18,6 Å. In diesem Fall gilt für die Grenzkettenlänge, bei der zweifach lückenlose Bedeckung mit Kationen vorliegt:

$$1,26 \cdot 4,5 \cdot n_c + 14 = 2 \frac{a_0 \times b_0}{2 \xi}$$

Die Grenzkettenlängen sind in der folgenden Tabelle zusammengestellt.

| Schichtladung<br>$e^-/\text{Si}_4\text{O}_{10}$ | Schichtsilicate               | Grenzkettenlängen ( $n_c$ )<br>für flachliegende<br>Alkylammoniumionen |                 |
|-------------------------------------------------|-------------------------------|------------------------------------------------------------------------|-----------------|
|                                                 |                               | Einfachschicht                                                         | Zweifachschicht |
| 0,34                                            | Montmorillonit<br>v. Schwaiba | 10                                                                     | 22              |
| 0,44                                            | Beidellit<br>v. Unterroth     | 7                                                                      | 16              |

Wenn die Zweifachschicht voll ausgebildet ist, kann eine Pseudo-Dreifachschicht gemäß Abb. B-20c begonnen werden. (Schichtabstand ca. 22 Å). Sie wird aber schon seltener beobachtet. Abb. B-20c deutet bereits an, wie sich mit wachsender Schichtladung und längeren Ketten das Strukturprinzip entwickeln wird: Die Ketten beginnen sich schräg zu stellen, wobei Teile der Ketten zunächst noch parallel zur Silicatoberfläche bleiben können. Über Strukturverhältnisse wie in der folgenden Abb. B-21 (Vermiculit  $\xi = 0,55 - 0,66$ ) resultiert schließlich bei hochgeladenen Schichtsilicaten (Biotit  $\xi = 1,0$ ; Muskovit  $\xi = 0,94$ ) eine Monoschicht aus senkrecht stehenden Kationenketten (Abb. B-22).

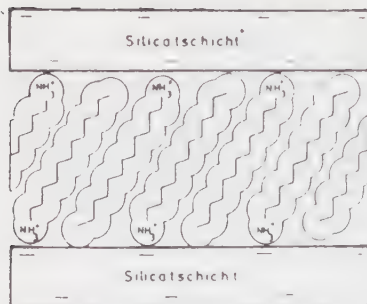


Abb. B-21

Schräg stehende Alkylammoniumkationen in einem Schichtsilicat mit mittlerer Schichtladung (Vermiculit;  $\xi = 0,55-0,66$ )

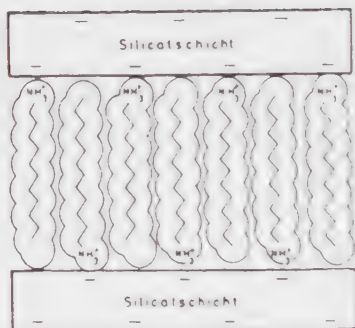


Abb. B-22

Senkrecht stehende Alkylammoniumkationen in einem hochgeladenen Schichtsilicat (Biotit;  $\xi = 1,0$ )

Die hier vorgestellten Anordnungsmöglichkeiten von langkettigen Kationen in Wirtsgittern ohne Gastkomponente müssen scharf unterschieden werden von der Anordnung langkettiger Gastmoleküle (Alkanole, Amine.....) in Wirtsgittern mit beliebigem Kation.

Die Aufnahmemöglichkeit für Gastmoleküle ist nicht wie bei den Kationen durch die Schichtladung vorgegeben; sie können nach den bisherigen Erfahrungen in solcher Menge eingebaut werden, daß sich ab  $n_c = 8$  in aller Regel eine senkrecht stehende Doppelschicht aus Gastmolekülen bildet, unabhängig von der Art des Kations. Nur in Ausnahmefällen (auch in der vorliegenden Arbeit) werden langkettige Gastmoleküle

als flach liegende Einfach- bzw. Zweifachschicht eingelagert; die Diskussion wird in solchen Fällen anhand der vorstehenden Lagaly-Weiss'schen Modellbetrachtungen geführt.

Die 20,8 Å der Ausgangssubstanz dürften im Sinne eines Übergangs zwischen Zweifachschicht und Pseudodreifachschicht bzw. einer Monoschicht mit geneigten Ketten aufzufassen sein. Genaue Vorstellungen liegen nicht vor und sind auch für die weitere Argumentation nicht erforderlich.

Die Reaktion von  $C_{16}H_{33}NH_3$ -Beidellit mit  $C_{16}H_{33}SH$  unter den üblichen Bedingungen (keine Vorkehr für Luftausschluß, 3 - 4 Tage bei 60 °C unter überschüssigem Thiol, Erneuern des Thiols und Weiterreaktion, Abpressen des Thiolüberschusses für die Röntgenaufnahme) liefert ein Präparat mit den folgenden (001)-Reflexen:

Tab. B-9 Schichtabstand des Reaktionsproduktes zwischen  $C_{16}H_{33}NH_3$ -Beidellit von Unterrupsroth und  $C_{16}H_{33}SH$ .

| 1  | 4 (°)<br>(Cu $K\alpha$ ) | $d_{(001)}$<br>(Å) | $d_{(001)}$<br>(Å) | Intensität |
|----|--------------------------|--------------------|--------------------|------------|
| 1  | 6,5                      | 27,2               | 27,2               | vs, breit  |
| 2  | 11,5                     | 15,3 <sub>7</sub>  | 30,7               | m, diffus  |
| (3 | 19,5                     | 9,3                | 27,9               | w, scharf) |

vs = very strong, s = strong, m = middle, w = weak  
vw = very weak

Die  $d_{(001)}$ -Werte in Tab. B-9 belegen exemplarisch die röntgenographischen Interpretationsschwierigkeiten, die sich mit vielen Debye-Scherrer-Aufnahmen der Thioluntersuchungen ergeben haben, unabhängig von der gerade untersuchten Einzelfrage:

Beobachtet werden meistens 1 oder 2 Reflexe:

1. Ein innerer Reflex um  $27 - 30 \text{ \AA}$ . Meßgenauigkeit ca. 8 % bei einer großen Debye-Scherrer-Kammer. Der Reflex ist nicht immer vorhanden; seine Interpretation hängt vom Einzelfall ab.
2. Ein äußerer Reflex um  $13 - 15 \text{ \AA}$ . Meßgenauigkeit ca. 3 - 4 %. Für diesen Reflex gibt es 3 Deutungsmöglichkeiten:
  - a) Zweite Ordnung des inneren Reflexes
  - b) Schichtabstand einer flach liegenden Einfachschicht von Gastmolekülen
  - c) Schichtabstand eines Präparats mit 1 bis 2 Wasserschichten

Die Interpretation hängt vom Einzelfall ab; sofern der Reflex als zweite Ordnung gedeutet wird, müssen Integralität, Intensitätsabfolge und Form der Reflexe als Kriterien herangezogen werden.

Die ersten beiden Reflexe in Tab. B-9 sind mit großer Sicherheit als Ordnungen ein- und derselben Serie aufzufassen, obwohl sie beträchtlich von der Integralität abweichen.

Nicht-integrale (001)-Serien sind von Alkylammoniumschichtsilicaten bekannt, in denen die Schichtladung und damit die Kationendichten von Schicht zu Schicht schwanken. Bei Einlagerungsverbindungen ist der Befund in der obigen Kraßheit allerdings noch nicht aufgetreten.

Die Einlagerung von  $C_{14}H_{29}SH$  ergab Schichtabstände mit befriedigender Integralität (Tab. B-10).

Zum Vergleich seien in der folgenden Tab. B-11 die experimentellen Schichtabstände aufgeführt; die man in anderen Arbeiten (G. Lagaly u. A. Weiss, 1971) für die Einlagerung langkettiger Alkanole in Alkylammoniumschichtsilicate mit gleich langer Kettenlänge des Kations erhalten hat. Hier

Tab. B- 10 Schichtabstand des Reaktionsproduktes zwischen  $C_{16}H_{33}NH_3$ -Beidellit von Unterrupsroth und  $C_{14}H_{29}SH$ .

| 1  | 4 $(^0)$<br>(Cu $K_{\alpha}$ ) | $d_{(001)}$<br>(Å) | $d_{(001)}$<br>(Å) | Intensität |
|----|--------------------------------|--------------------|--------------------|------------|
| 1  | 6,5                            | 27,2               | 27,2               | vs, breit  |
| 2  | 12,5                           | 14,1               | 28,3               | s, breit   |
| (3 | 19,2 <sub>5</sub>              | 9,2                | 27,6               | w, scharf) |

vs = very strong, s = strong, m = middle, w = weak,  
vw = very weak

liegen senkrecht stehende Alkanoldoppelschichten vor. Ferner sind in der Tabelle die Schichtabstände von langkettigem Alkylammonium-Biotit (ohne Gastkomponente!) aufgenommen, in dem wegen der hohen Schichtladung des Biotits die Kationketten eine Monoschicht aus senkrecht stehenden Ketten bilden.

Bei aller Problematik der Schichtabstände der Thioleinlagerungen und unabhängig von der Deutung der äußeren Reflexe belegen die Werte in Tab. B-9 und Tab. B-10 doch zweifelsfrei, daß Thiol in den Schichtzwischenraum aufgenommen worden ist. Allerdings wird keine senkrecht stehende Doppelschicht ausgebildet, denn dazu müßten die Schichtabstände in den Tab. B-9 und B-10 grob doppelt so groß sein, was formal auf eine Verdoppelung der Indices hinausliefe. Für die (001)-Serie mit ausschließlich geradzahligem 1 liegen jedoch keine Gründe vor.

Die unbefangenste Deutung der experimentellen Schichtabstände ist daher die einer näherungsweise senkrecht stehenden Monoschicht.

Tab. B-11 a. Schichtabstände ( $\text{\AA}$ ) der Alkanolkomplexe von Alkylammoniumschichtsilicaten mit  $n_A = n_C$   
 $n_A$  = Kettenlänge des Alkanols  
 $n_C$  = Kettenlänge des Alkylammoniumions  
 Die Berechnung der theoretischen Schichtabstände geschah nach Gleichung 1 (Seite 125).

b. Schichtabstände des Alkylammonium-Biotits  
 (enthält keine Gastkomponente)

Lit.: G. Lagaly u. A. Weiss 1970; 1971

| Schichtsilicat                    | Schicht-<br>ladung | $n_A = n_C$ |      |      |      |      |
|-----------------------------------|--------------------|-------------|------|------|------|------|
|                                   |                    | 10          | 12   | 14   | 16   | 18   |
| a. <u>Doppelschicht</u>           |                    |             |      |      |      |      |
| Hectorit<br>(Californien)         | 0,25               |             | 43,4 | 49,3 | 53,0 | 57,0 |
| Montmorillonit<br>(Cypern)        | 0,40               | 37,9        | 43,5 | 48,8 | 53,2 | 58,0 |
| Montmorillonit<br>(Geisenheim)    | 0,34               | 37,9        | 43,2 | 49,3 | 53,3 | 57,5 |
| Beidellit<br>(Unterrupsroth)      | 0,44               | 37,8        | 43,5 | 49,0 | 52,6 | 58,0 |
| Vermiculit<br>Südafrika           | 0,67               | 37,6        | 43,6 | 48,7 | 52,0 | 57,4 |
| -----                             |                    |             |      |      |      |      |
| Theoretisch<br>berechnet          |                    | 38,0        | 43,2 | 48,2 | 53,4 | 58,4 |
| -----                             |                    |             |      |      |      |      |
| b. <u>Monoschicht</u>             |                    |             |      |      |      |      |
| Biotit<br>(Monroe,<br>New Jersey) | 1,00               |             | 25,4 | 28,0 | 30,5 | 33,0 |

In der Diskussion der Tetradecanol-Einlagerung war bereits herausgestellt worden, daß die treibende Kraft bei der Einlagerung langkettiger polarer Moleküle offenbar in der Möglichkeit liegt, die Struktureinheit einzubauen, die auch für das Gitter der kristallinen Gastkomponente charakteristisch ist: die Doppelschicht.

Die Einlagerung als Doppelschicht, knapp oberhalb des Schmelzpunktes der kristallinen Gastkomponente, gelingt hier, weil die Silicatschichten starre Grenzflächen sind, die wie eine Temperaturerniedrigung der Schmelze wirken, und die ferner den polaren Grenzflächen in den kristallinen Gastkomponenten so ähnlich sind, daß sie diese ersetzen, wenn nicht sogar übertreffen können\*.

Erst weil diese beiden Bedingungen bei den Alkanolen erfüllt sind, kann auch der Gewinn an Van-der-Waals'scher Energie ins Spiel kommen, der beim Übergang aus dem Knäuelzustand der Schmelze in die geordnete parallele Orientierung der Ketten auftritt.

Es wäre von hier aus verständlich, daß bei der Untersuchungstemperatur - Raumtemperatur - keine Thiol-Doppelschicht eingelagert werden kann. Erstens sind schon in der reinen kristallinen Thiol-Gastkomponente die Doppelschichten thermisch weniger stabil als bei den gleich langen Alkanolen; dies belegen die Schmelzpunkte, die bei den Thiolen durchweg um ca. 30 °C tiefer liegen als beim gleich langen Alkanol. Nach der Erfahrung, wonach die Umwandlungstemperatur  $\beta \rightarrow \alpha$  (also der Zusammenbruch der Doppelschicht) i. a. mäßig bis deutlich über dem Schmelzpunkt der reinen Gastkomponente liegt, könnte man allenfalls beim Octadecanthiol eine  $\beta$ -Phase (Doppelschicht) erwarten. Und zweitens sind wahrscheinlich selbst bei entsprechend niedriger Temperatur die Verhältnisse un-

---

\* Auf den modifizierenden Einfluß der Kationen sei hier nicht eingegangen.

günstiger als bei den Alkanolen, weil aller Vermutung nach der Ersatz einer SH-Dipol Grenzfläche durch die Silicatschichten energetisch ungünstig ist. Die rein statistische "Schmelzpunktserhöhung" wird dadurch - anders als bei den Alkanolen - wettgemacht, wenn nicht sogar in eine Schmelzpunktserniedrigung umgekehrt.

Wenn man diese Zusammenhänge übernimmt, kann man die experimentellen Schichtabstände als die einer  $\alpha$ -Phase ansehen, die unter dem Einfluß des organischen Kations die besondere Form einer Monoschicht angenommen hat. Die fehlende oder verringerte Wechselwirkung der Thiolgruppen mit der Silicatschicht kann sich in einer Monoschicht strukturell nicht mehr bemerkbar machen, weil die SH-Gruppen einer von beiden Silicatflächen zugeordnet sein müssen.

Die Argumente, die gegen die Möglichkeit einer Thiol-Doppelschicht sprechen (bei der Untersuchungstemperatur) können jedoch nicht restlos überzeugen.

So wurde bereits beim  $\beta \rightarrow \alpha$  Übergang der Tetradecanol-Phase darauf hingewiesen, daß die Octanolphase selbst nicht in das Bild paßt, wonach die  $\beta \rightarrow \alpha$  Umwandlung nur mäßig über dem Schmelzpunkt der reinen Gastkomponente liegt; ferner können kinetische Gründe den Aufbau einer Doppelschicht verhindern. Die Diskussion wird hierauf zurückkommen.

2.2. Einlagerung von  $C_nH_{2n+1}SH$  ( $n = 10, 12, 14, 16, 18$ )  
in Alkylammonium-Montmorillonit von Schwaiba mit  
gleicher Kettenlänge des Kations

sowie

Einlagerung in Zn-Bentonit "Panther Greek"

Die Schichtabsände, die bei der Einlagerung langkettiger  
Thiole in Alkylammoniumschichtsilicate mit gleicher Ketten-  
länge des Kations erhalten wurden, sind in Tab. B-12 auf-  
geführt. Auch die Schichtabstände vor der Einlagerung sind  
dort angegeben. Schichtsilicat war in diesen Fällen der  
Montmorillonit von Schwaiba mit einer Schichtladung von  
0,34 Elementarladungen pro  $Si_4O_{10}$ -Einheit.

Tab. B-12 Schichtabstände der Reaktionsprodukte zwischen  
 $C_nH_{2n+1}NH_3$ -Montmorillonit von Schwaiba und  
Thiolen gleicher Kettenlänge ( $n = 10, 12, 14,$   
16, 18)

| n  | Schichtabstand (Å)                     |                                                            |
|----|----------------------------------------|------------------------------------------------------------|
|    | $C_nH_{2n+1}NH_3$ -Mont-<br>morillonit | $C_nH_{2n+1}NH_3$ -Montmorillonit<br>unter $C_nH_{2n+1}SH$ |
| 10 | 13,7                                   | 13,7                                                       |
| 12 | 14,9 <sub>8</sub>                      | 14,7                                                       |
| 14 | 16,6                                   | 16,2<br>(16,4)                                             |
| 16 | 17,4                                   | 17,7<br>(18,0 <sub>3</sub> )                               |
| 18 | 17,9                                   | 18,0 <sub>3</sub><br>(18,0 <sub>3</sub> )                  |

Werte in Klammern: Reaktion unter Stickstoff

Da Thiole an der Luft verhältnismäßig leicht zu Disulfiden  $C_nH_{2n+1}S-SH_{2n+1}C_n$  oxidiert werden, wurde ein Teil der Einlagerung unter  $N_2$  wiederholt. Man entnimmt der Tab. B-13, daß dabei praktisch die gleichen Schichtabstände resultieren. Alle Aufnahmen enthalten nur die erste Ordnung einer (001)-Serie; Reflexe mit kleinerem  $\theta$  sind mit Sicherheit nicht vorhanden, und auch Reflexe, die von kristallinem Disulfid herrühren könnten, sind nicht zu beobachten. Die Schichtabstände der reinen Alkylammoniumpräparate liegen - wie erwartet - bei Werten, die man gut mit dem Konzept flach liegender Einfachschichten oder Zweifachschichten von Alkylketten deuten kann (Seite 158 ff); die Diskussion von Übergangswerten wie  $16,6 \text{ \AA}$  würde keine grundsätzlichen Schwierigkeiten machen.

Unverständlich ist dagegen im Vergleich mit den Ergebnissen am Beidellit, daß der Schichtabstand bei der Einlagerung im Rahmen der Fehlergrenze unverändert bleibt.

Tatsächlich kann das  $C_{10}H_{21}NH_3^+$ -Präparat kein Thiol aufgenommen haben, weil bei dieser Kettenlänge die inneren Silicatoberflächen bereits vollständig mit einer Monoschicht Kationen bedeckt sind. Bei den Präparaten mit längerem Kation dagegen muß es in der Kationenpackung Lücken geben, denn eine vollständige flach liegende Zweifachschicht wäre erst mit  $n_C = 22$  erreicht. Wahrscheinlich füllt Thiol diese Lücken unter Beibehaltung des Schichtabstands aus. Warum bildet sich aber keine Monoschicht aus wie beim höher geladenen Beidellit?

Eine befriedigende Erklärung konnte nicht gefunden werden. Insbesondere kann man nicht mit der um ca. 25 - 30 % niedrigeren Kationendichte des Montmorillonits argumentieren und sie etwa für eine geringere "Versteifung" einer senkrecht stehenden Monoschicht verantwortlich machen: Mit Übergangsmetallen als Zwischenschichtkationen tritt die Monoschicht wieder auf.

Die Einlagerung von Thiolen in den Zn-Bentonit "Panther Greek" führt ebenfalls nur zu Einfach- bzw. Zweifachschichten flach liegender Alkylketten. Die Ergebnisse sind in Anhang 3 aufgeführt.

### 2.3. Einlagerung von Thiolen in Montmorillonit von Schwaiba mit Übergangsmetallen als Zwischenschichtkationen

Das ursprüngliche Ziel, nämlich den Effekt von Übergangsmetallkationen auf Thiol-Doppelschichten zu untersuchen, war vor den Arbeiten mit Alkylammonium-Silicaten in Angriff genommen worden.

Um einen Überblick zu bekommen, wurden zunächst am Beispiel des Zn-Montmorillonits von Schwaiba die Einlagerungsverbindungen mit  $C_nH_{2n+1}SH$  ( $n = 12, 14, 16, 18$ ) hergestellt. Wie im präparativen Teil bereits angegeben, war Ausgangsmaterial der gefriergetrocknete Zn-Montmorillonit. Dieser Montmorillonit enthält noch Wasser (1-2 Schichten); erst Trocknen bei  $130^\circ C$  würde das Wasser weitgehend entfernen, unter Schichtabstandserniedrigung auf  $9,8 \text{ \AA}$ . Die Verhältnisse sind ähnlich wie bei den Tetradecanoluntersuchungen.

Die nach dem Propping-Open-Verfahren hergestellte Octanolverbindung wurde nach dem Abpressen überschüssigen Octanols mehrere Tage (4-5) bei  $50^\circ C - 60^\circ C$  mit dem jeweiligen Thiol umgesetzt. Besondere Vorkehrungen für Luftausschluß

wurden nicht getroffen. Die beobachteten Schichtabstände sind in Tab. B-13 aufgeführt. Spalte 2 gibt Parallelaufnahmen nach etwa der Hälfte der Reaktionszeit wieder, in Spalte 3 sind die Schichtabstände am Ende der Reaktion verzeichnet. Auch der Schichtabstand der Octanolausgangsphase ist zum Vergleich aufgeführt.

Die Probemengen für die Röntgenaufnahmen waren durch Abpressen mit Filtrierpapier von überschüssigem Thiol befreit worden. Sie kühlten dabei verhältnismäßig rasch ab, so daß im Prinzip die Gefahr besteht, niedrige Schichtabstände einer Hochtemperaturform einzufrieren. Anhand von Zählrohr-aufnahmen der Dodecanthiol-Einlagerungsverbindung des Mn-Montmorillonits von Schwaiba konnte jedoch gezeigt werden, daß bei Raumtemperatur die Schichtabstände einer schnell bzw. langsam abgekühlten Probe im Rahmen der Fehlergrenze gleich groß waren.

Gemessen wurde in großen Debye-Scherrer-Kammern ( $2r = 114,8$  mm) mit  $\text{Cu K}\alpha$  bzw.  $\text{Fe K}\alpha$ . Auf allen Aufnahmen waren zwei (001)-Reflexe zu erkennen.

Man entnimmt der Tab. B-13, daß die Integralität der Reflexe der Thioleinlagerung durchweg befriedigend ist. Auch von der Intensitätsabfolge und der Breite der Reflexe steht außer Frage, daß die beiden Reflexe der gleichen Serie angehören. Man hat es also bei der Thioleinlagerung nur mit Schichtabständen um ca.  $30 \text{ \AA}$  zu tun und nicht zusätzlich noch mit Abständen um  $14 - 15 \text{ \AA}$ . Der Abstand der Octanolausgangsphase hält sich im Rahmen der aus anderen Arbeiten bekannten Werte. Auch wenn man den möglichen Einfluß der Reste der 1. Wasserschicht in Rechnung stellt, sind die Abstände nur auf der Basis einer Octanol-Doppelschicht interpretierbar, allerdings mit einer leichten Neigung der Ketten; der Schichtabstand eines Silicats mit senkrecht stehender Oc-

Tab. B-13 Schichtabstände der Reaktionsprodukte zwischen Zn-Montmorillonit von Schwaiba (Octanolphase) und Thiolen  $C_nH_{2n+1}SH$  ( $n = 12, 14, 16, 18$ )  
 Spalte 2: Parallelaufnahmen nach 2 - 3 Tagen bei 50 °C Reaktionstemperatur  
 Spalte 3: Nach weiteren 2 Tagen (Erneuerung des Thiols; 60 °C)  
 Schichtabstände: zu jeder Aufnahme sind beide beobachteten Ordnungen angegeben.

| n                               | Schichtabstände (Å) nach |                   |             |             |                   |             |
|---------------------------------|--------------------------|-------------------|-------------|-------------|-------------------|-------------|
|                                 | 2 - 3 Tagen              |                   |             | 4 - 5 Tagen |                   |             |
|                                 | 1                        | $d_{(001)}$       | $d_{(001)}$ | 1           | $d_{(001)}$       | $d_{(001)}$ |
| 12                              | 1                        | 32,1              | 32,1        | 1           | 30,0              | 30,0        |
|                                 | 2                        | 15,6 <sub>4</sub> | 31,3        | 2           | 14,3 <sub>3</sub> | 28,7        |
|                                 | 1                        | 34,2              | 34,2        |             |                   |             |
|                                 | 2                        | 15,6              | 31,3        |             |                   |             |
| 14                              | 1                        | 29,9              | 29,9        | 1           | 30,0              | 30,0        |
|                                 | 2                        | 14,5              | 29,0        | 2           | 14,8              | 29,6        |
|                                 | 1                        | 30,0              | 30,0        |             |                   |             |
|                                 | 2                        | 15,0              | 30,0        |             |                   |             |
| 16                              | 1                        | 31,6              | 31,6        |             |                   |             |
|                                 | 2                        | 15,5              | 31,0        |             |                   |             |
|                                 | 1                        | 31,3              | 31,3        |             |                   |             |
|                                 | 2                        | 15,5 <sub>3</sub> | 31,1        |             |                   |             |
| 18                              | 1                        | 31,7              | 31,7        |             |                   |             |
|                                 | 2                        | 15,6 <sub>4</sub> | 31,3        |             |                   |             |
| Zn-Mont.<br>(Octanol-<br>Phase) | 1                        | 29,6              | 29,6        |             |                   |             |
|                                 | 2                        | 14,8              | 29,6        |             |                   |             |

tanol-Doppelschicht liegt bei  $31 - 32 \text{ \AA}^*$ .

Zwei Aussagen lassen sich mit den Werten der Thioleinlagerung in Tab. B-13 machen:

- 1) Die Schichtabstände sind im Rahmen der Fehlergrenze unabhängig von der Kettenlänge des Thiols.
- 2) Die Schichtabstände liegen nur leicht ( $1 - 2 \text{ \AA}$ ), aber signifikant über dem Schichtabstand der reinen Octanolphase.

Die einfachste Deutung wäre die, daß die Octanolverbindung sich nicht wesentlich mit dem Thiol umgesetzt hat, sondern nur gelegentlich Thiolketten oder Bündel von Ketten einbaut, die für eine leichte Modifizierung des Schichtabstands der Octanolphase sorgen. Auch der negative Ausgang der Einlagerung in Alkylammonium-Montmorillonit von Schwaiba erschiene dann in anderem Licht. Octanol ist aber mit Thiolelen schon bei Raumtemperatur mischbar; wenn Thiol nicht eingelagert wird, hätte man also eher den Zusammenbruch der Octanolphase zu erwarten als ihre Reaktionsträgheit.

Man muß daher zumindest in den Randpartien der Partikel eine nennenswerte Einlagerung von Thiol unterstellen. Ob das so weit geht, daß man von einer Monoschicht sprechen kann, ähnlich wie beim Alkylammonium-Beidellit, nur gestörter, bleibt fraglich. Auch die Rolle, die der Energieunterschied zwischen OH- bzw. SH-Wechselwirkung mit der Schicht spielt, kann nicht abgeschätzt werden.

Noch zu besprechende Analysen der Thiol-Einlagerungsverbindung des Zn-Montmorillonits ergeben, daß in den erschöpfend mit organischen Lösungsmitteln ausgewaschenen Verbin-

---

\* Octanol-Doppelschicht im Ca-Montmorillonit: Schichtabstand  $31,0 \text{ \AA}$  (A. Weiss, 1969)

Octanol-Doppelschicht im  $\text{C}_8\text{H}_{17}\text{NH}_3$ -Beidellit von Unter-  
rupsroth: Schichtabstand  $31,8 \text{ \AA}$  (G. Lagaly, 1970)

dungen auf 5 Elementarladungen eine Thiolkette kommt. Läge dieses Verhältnis schon in den unausgewaschenen mit Octanol durchsetzten Einlagerungsverbindungen der Tab. B-13 vor, dann würde das bedeuten, daß nur ca. 3 % der Ketten der Octanol-Doppelschicht durch Thiolketten ersetzt wären\*. Ein so geringer Anteil würde zwar verständlich machen, warum in der Spanne zwischen  $C_{12}H_{25}SH$  und  $C_{18}H_{37}SH$  eine Kettenverlängerung von etwa 8 Å ohne Schichtabstandsänderung nivelliert werden kann, würde aber andererseits den Waschprozeß als wirkungslos hinstellen und das Verhältnis von 1 Thiolkette auf 5 Elementarladungen unbegründbar betonen. Wahrscheinlicher ist, daß beim Auswaschen nennenswerte Mengen locker eingelagerten Thiols wie auch an Zn "gebundenen" Thiols aus dem Schichtzwischenraum entfernt worden sind.

Nach den unklaren Ergebnissen mit Zn war es angebracht, die anderen Übergangsmetalle zunächst nur auf ihr Verhalten gegenüber  $C_{12}H_{25}SH$  und  $C_{18}H_{37}SH$  zu überprüfen. Die Reaktionsbedingungen für die  $C_{12}H_{25}SH$  Einlagerung und Präparationsbedingungen für die Röntgenaufnahmen sind die gleichen wie bereits beim Zn beschrieben. Tab. B-14 gibt die beobachteten Schichtabstände wieder.

In Spalte 2 sind die Schichtabstände der gefriergetrockneten Ausgangsverbindungen aufgeführt. Hier wurde jeweils nur eine Ordnung beobachtet. Man sieht, daß im Ausgangsmaterial - mit Ausnahme der Cu-Verbindung - zwei Wasserschichten vorliegen; im Cu-Montmorillonit ist nur eine Wasserschicht vorhanden.

---

\* 0,2 Thiolketten pro Elementarladung; 2-Äquivalentfläche =  $140 \text{ Å}^2$  pro Elementarladung; Kettenquerschnitt ca.  $20 \text{ Å}^2$

$$\frac{0,2}{140 / 20} \approx 3 \%$$

Tab. B-14 Schichtabstände der "Dodecanthiol-Komplexe" mit Übergangsmetallen als Zwischenschichtkationen (Montmorillonit von Schwaiba)

| Zwischen-<br>schicht-<br>kation<br>$M^{2+}$ | Schichtabstände (Å)                         |                                            |        |                                            |
|---------------------------------------------|---------------------------------------------|--------------------------------------------|--------|--------------------------------------------|
|                                             | $M^{2+}$ -Mont.<br>(gefrier-<br>getrocknet) | $C_8H_{17}OH$ -Einlage-<br>rungsverbindung |        | $C_{12}H_{25}SH$ -Einlage-<br>rungsprodukt |
|                                             |                                             | 1 d(001)                                   | d(001) | 1 d(001) d(001)                            |
| Cu                                          | 12,6                                        | 1 29,5                                     | 29,5   | 1 28,5 28,5                                |
|                                             |                                             | 2 14,7                                     | 29,4   | 2 16,0 <sub>6</sub> 32,1                   |
| Mn                                          | 14,4                                        | 1 28,5                                     | 28,5   | 1 30,5 30,5                                |
|                                             |                                             | 2 14,1                                     | 28,2   | 2 15,1 30,2                                |
| Fe                                          | 14,3                                        | 1 28,5                                     | 28,5   | 1 30,0 30,0                                |
|                                             |                                             | 2 14,3                                     | 28,6   | 2 14,8 29,6                                |
| Co                                          | 14,4                                        | 1 28,5                                     | 28,5   | 1 30,6 30,6                                |
|                                             |                                             | 2 14,4                                     | 28,8   | 2 15,2 30,4                                |
| Ni                                          | 14,3                                        | 1 29,6                                     | 29,6   | 1 30,0 30,0                                |
|                                             |                                             | 2 14,6                                     | 29,2   | 2 15,1 30,2                                |

Spalten 3 und 4 enthalten die Schichtabstände der Octanol-  
verbindung bzw. des Reaktionsproduktes mit Thiol. Es tre-  
ten stets zwei Ordnungen auf. Tab. B-14 läßt sich in 2  
Punkten zusammenfassen:

- 1) Die Schichtabstände der Thiolverbindungen sind im Rah-  
men der Fehlergrenze unabhängig vom Kation. Das gleiche  
gilt für die Octanolphasen.
- 2) Die Schichtabstände der Thiolverbindungen liegen leicht  
über dem Abstand der entsprechenden Octanolphasen.

Die Unabhängigkeit der Schichtabstände vom Kation hält sich im Rahmen der Ergebnisse aus anderen Untersuchungen; auch die Tetradecanoleinlagerungen der vorliegenden Arbeit fügen sich ein. Es ist eine allgemeine Erfahrung, daß Kationeneinflüsse sich weniger strukturell - im Schichtabstand - als vielmehr energetisch - in der Umwandlungstemperatur  $\beta$ -Phase  $\rightarrow$   $\alpha$ -Phase - äußern.

Die absolute Höhe der Schichtabstände dagegen ist - wie schon beim Zn - mit einer Doppelschicht unvereinbar.

Die Gegenprobe - Einlagerung von  $C_{18}H_{37}SH$  - ging nicht wie sonst üblich von der Octanolphase aus, sondern von den Reaktionsprodukten mit  $C_{12}H_{25}SH$ . Nach Entfernen des äußerlich anhaftenden  $C_{12}H_{25}SH$  wurden die Präparate mit überschüssigem  $C_{18}H_{37}SH$  versetzt und bei  $65^{\circ}C$  mehrere Tage der Reaktion überlassen. Als Schutzatmosphäre wurde Stickstoff verwendet.

Die Ergebnisse sind in Tab. B-15 zusammengefaßt\*.

Die Schichtabstände belegen wieder die Unabhängigkeit vom Kation. Erstaunlicherweise ist aber für jedes Kation der Schichtabstand sogar noch etwas niedriger als nach der Reaktion mit  $C_{12}H_{25}SH$ ; er ist praktisch so groß wie bei den Octanolphasen.

Allerdings muß betont werden, daß diese Filme von allen Debye-Scherrer-Aufnahmen zur Thioleinlagerung am schlechtesten auswertbar waren: Wegen der starken Überstrahlung durch die diffuse Kleinwinkelstreuung konnte die erste Ordnung nur in einigen Fällen sicher gemessen werden. An der Zusammengehörigkeit beider Reflexe ist aber nicht zu zweifeln: In einem Falle (Mn) liegt auch eine Zählrohraufnahme vor, die die beiden Reflexe im Verhältnis erster zu zweiter Ordnung zeigt, sogar mit befriedigender Integralität.

---

\* Die Präparationsbedingungen für die Röntgenaufnahmen entsprechen denen der Zn-Verbindungen (Seite 170 ).

Tab. B-15 Schichtabstände der "Octadecanthiol-Komplexe" mit Übergangsmetallen als Zwischenschichtkationen (Montmorillonit von Schwaiba)  
Das ? bedeutet, daß die 1. Ordnung nicht sicher ausgemessen werden kann.

| Zwischenschichtkation | Schichtabstand ( $\text{\AA}$ ) der Octadecanthiolverbindung |                   |             |
|-----------------------|--------------------------------------------------------------|-------------------|-------------|
|                       | 1                                                            | $d_{(001)}$       | $d_{(001)}$ |
| Cu                    | 1                                                            | 28,5              | 28,5        |
|                       | 2                                                            | 14,3 <sub>7</sub> | 28,7        |
| Zn                    | 1                                                            | ?                 |             |
|                       | 2                                                            | 14,1 <sub>5</sub> | 28,3        |
| Mn                    | 1                                                            | ?                 |             |
|                       | 2                                                            | 14,8 <sub>5</sub> | 29,-        |
| Fe                    | 1                                                            | ?                 |             |
|                       | 2                                                            | 14,1 <sub>5</sub> | 28,3        |
| Co                    | 1                                                            | 25,2              | 25,2        |
|                       | 2                                                            | 13,3              | 26,6        |
| Ni                    | 1                                                            | ?                 |             |
|                       | 2                                                            | 14,7 <sub>3</sub> | 29,5        |

#### 2.4. Schichtabstände erschöpfend ausgewaschener Proben

Die Einlagerung von Thiol in Übergangsmetall-Montmorillonite war ursprünglich von der Annahme ausgegangen, daß sich wie bei den Alkanolen eine Doppelschicht ausbildet. Unterschiede zur Alkanol-Doppelschicht waren vor allem im Tempe-

raturverhalten erwartet worden, denn die Bindung zwischen Übergangsmetallkation und Thiol muß stärker als bei den Alkanolen sein und daher größeren Einfluß auf die Stabilität der Doppelschicht nehmen. Im Grenzfall kann man mit einer nahezu kovalenten Bindung rechnen, auf Grund der im Schichtzwischenraum ablaufenden Reaktion



Ähnliche chemische Reaktionen im Schichtzwischenraum sind bereits von Weiß (1951) und anderen Autoren beschrieben worden. Weiß konnte z.B. zeigen, daß sich im Schichtzwischenraum der planare Diacetyldioxim-Komplex von  $Ni^{II}$  ausbildet; nach der Reaktion liegen  $H^+$  bzw.  $H_3O^+$  als austauschfähige Kationen vor.

Wider Erwarten hatten die bisherigen Versuche gezeigt, daß zwar Thiol in den Schichtzwischenraum eintritt, jedoch nicht unter Bildung einer Doppelschicht, und zwar wahrscheinlich aus Gründen, die allein in der Natur der Thiole liegen. Es war daher noch zu prüfen, ob jedenfalls das Konzept einer stärkeren Bindung (Reaktion) zwischen Übergangsmetall und Thiol erfüllt ist.

Um eine erste Orientierung zu gewinnen, wurden die Produkte, die nach der Reaktion mit  $C_{12}H_{25}SH$  bzw.  $C_{18}H_{37}SH$  erhalten worden waren (Tab. B-14 und B-15) mit kleinen Portionen Methanol erschöpfend gewaschen\*. Dadurch wird alles äußerlich anhaftende Thiol und das locker im Schichtzwischenraum eingelagerte Thiol entfernt, ebenso das Octanol. Dagegen bleiben Disulfide, die durch die Oxidation mit Luft in geringen Mengen entstanden sein können, bei dieser Prozedur noch zurück; sie werden erst durch anschließende Behandlung mit Chloroform entfernt\*. Zum Schluß wurden die Präparate bei

---

\* 0,5 g Festsubstanz, 4-5 mal mit je 10 ml Lösungsmittel gewaschen.

110 °C im Trockenschrank getrocknet und röntgenographisch charakterisiert. Die Schichtabstände sind in Tab. B-16 aufgeführt. Beobachtet wird stets nur eine - in einzelnen Fällen diffuse - Ordnung.

Tab. B-16 Schichtabstände der "Dodecanthiol- und Octadecanthiol-Komplexe" nach dem Auswaschen mit Methanol und Chloroform. Trocknung bei 110 °C.

\* Schichtabstände der auf Schwefel analysierten Proben; das Octadecanthiol-Präparat wurde in diesem Falle durch direkte Umsetzung mit der Octanol-Vorstufe gewonnen (Seite 169)

| Zwischenschicht-<br>kation | Schichtabstand (Å) des "Komplexes"<br>mit |                  |
|----------------------------|-------------------------------------------|------------------|
|                            | $C_{12}H_{25}SH$                          | $C_{18}H_{37}SH$ |
| Cu                         | 14,1                                      | 14,1             |
| Zn                         | 11,7<br>(15,0)*                           | 12,4<br>(14,0)*  |
| Mn                         | 13,3                                      | 12,4             |
| Fe                         | 13,5                                      | 12,2             |
| Co                         | 12,7                                      | 13,7             |
| Ni                         | 12,7                                      | 12,2             |

Eine einheitliche widerspruchsfreie Interpretation der Schichtabstände ist nicht möglich.

Werte, die deutlich über 13 Å liegen, wird man im Sinne einer flach liegenden Monoschicht von Alkylketten zu deuten versuchen, für die Schichtabstände um 13,5 - 14 Å anzusetzen sind. In diesen Fällen können die Reste der ersten Wasserschicht, mit der man vom Ausgangsmaterial und den Präparationsbedingungen her auf alle Fälle rechnen muß

(Dicke 2,7 - 2,8 Å;  $d = 11,8 - 12,3$  Å), vom größeren Ket- tendurchmesser (4 - 4,5 Å) maskiert sein.

Werte deutlich unter 13 Å wird man dagegen allein auf ein- gelagertes Wasser zurückführen müssen; für Alkylketten, auch wenn sie sich der Silicatoberfläche ideal anschmiegen, sind solche Schichtabstände zu klein.

Der Grund für die niedrigen Schichtabstände unter 13 Å bleibt unklar. In Betracht kommen: zu weitgehendes Aus- waschen; Inhomogenität der Probe, die sich bei der Entnah- me kleiner Proben für die Röntgenaufnahme auswirken; sta- tistische Abfolge von Schichten mit Wasserschicht und Al- kylketten-Monoschicht, über die der Röntgenstrahl mittelt; die diffuse Natur der Reflexe kann ein Hinweis hierauf sein.

## 2.5. Chemische Analyse erschöpfend ausgewaschener Produkte

Die Reaktionsprodukte aus der Umsetzung der Octanolver- bindung des Zn-Montmorillonits von Schwaiba mit den Thio- len  $C_nH_{2n+1}SH$  ( $n = 8, 10, 12, 14, 16$ ) enthalten auf 0,5 g Festsubstanz ca. 1 g äußeren Thiolüberschuß. Sie wurden erschöpfend mit Methanol und Chloroform (je 4 x 10 ml Lö- sungsmittel) gewaschen und bei 110 °C im Trockenschrank getrocknet.

Bei jedem Absaugen der Waschflüssigkeit blieb ca. 1 ml im Filterkuchen zurück; in 100 g getrockneten Endprodukt sind daher vom äußeren Thiolüberschuß höchstens ca. 1 mg Schwefel zurückgeblieben, eine Menge, die vernachlässig- bar ist.

Die bei 110 °C getrockneten Präparate wurden der Schwefel- analyse nach dem im präparativen Teil beschriebenen Ver- fahren unterworfen. Kohlenstoff wurde ebenfalls bestimmt.

Die Ergebnisse sind in Tab. B-17 zusammengestellt. Auch die Schichtabstände sind dort aufgeführt; stets wurde nur eine Ordnung beobachtet.

Tab. B-17 Schwefelgehalte und Schichtabstände der erschöpfend gewaschenen Alkanthiol-Komplexe ( $C_nH_{2n+1}SH$ ) des Zn-Montmorillonits von Schwaiba. Bezugszustand ist die bei 110 °C getrocknete Probe.

\* Parallelaufnahmen

| $n_C$ | $d$ (Å)<br>mit Lösungsmittel<br>gewaschen, bei<br>110 °C getrocknet | Schwefelgehalt<br>(%) |
|-------|---------------------------------------------------------------------|-----------------------|
| 8     | --                                                                  | 0,5442                |
| 10    | --                                                                  | 0,5500                |
| 12    | 15,0                                                                | 0,5402                |
| 14    | 14,2<br>14,1*<br>12,5*                                              | 0,5543                |
| 16    | 14,9                                                                | 0,5504                |
| 18    | 14,0                                                                | keine Analyse         |

Mittelwert  
0,55 ± 0,006

Diese Schichtabstände lassen sich gut mit einer flach liegenden Alkylkette deuten. Das bereits diskutierte Problem zu kleiner Schichtabstände tritt aber auch hier auf, denn eine Parallelaufnahme des Präparats mit  $C_{14}H_{29}SH$  wies nur einen Schichtabstand von 12,5 Å auf.

Die Schwefelgehalte sind auf den Einwaagezustand der Proben bezogen; das ist ein bei 110 °C getrockneter "Thiol"-Zn-Montmorillonit.

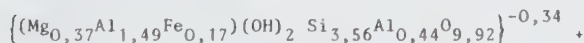
Es ist auffällig, daß der Schwefelgehalt unabhängig von der Kettenlänge ist. Er bedeutet im Schnitt 67 mMol Thiolketten pro  $\text{Si}_4\text{O}_{10}$ -Einheit des Zn-Montmorillonits, während theoretisch, wenn jedes Zn als  $\text{Zn}(\text{SR})_2$  vorläge, 340 mMol/ $\text{Si}_4\text{O}_{10}$  zu erwarten sind\*. Nur  $\frac{67}{340} \approx 20\%$  aller Zn-Ionen können also chemisch völlig abgesättigt sein (oder 40 % mit einer Thiolkette).

Rechnet man Kohlenstoff- und Schwefelgehalt auf ihr Molverhältnis um, so erhält man die Werte der folgenden Tab. B-18.

Auffällig ist, daß mit einer Ausnahme die Verhältnisse so gedeutet werden können, daß auf jedes Thiomolekül auch ein Octanalmolekül zurückgeblieben ist\*\*. Diese Stöchiometrie ist deswegen schwer verständlich, weil von der Bindungsenergie her das Thiol stark bevorzugt sein sollte.

Wenn man die Komplikation durch das Octanol zunächst außer Betracht läßt, dann ist die Umrechnung der Schwefelanalysen insofern noch etwas irreführend, als bei einer

\* Bei der theoretischen Berechnung wurde eine Formelmasse von 374 g für die



$0,17 \text{ Zn}^{2+}$ -Einheit zugrundegelegt (A. Weiss, 1955); die im Bezugszustand der Analysen enthaltene unbekannte Menge Wasser wird also ausgelassen; die Unsicherheit ist bedeutungslos. Im Mittelwert 67 mMol Thiolketten/ $\text{Si}_4\text{O}_{10}$  wurde der geringe Thiolgehalt der Bezugssubstanz berücksichtigt.

\*\* Das  $\text{C}_{10}\text{H}_{21}\text{SH}$ -Präparat enthält möglicherweise auf jedes Thiol zwei Octanalmoleküle.

Tab. B-18 Molverhältnisse Kohlenstoff : Schwefel in den analysierten Proben

| $C_n H_{2n+1} SH$<br>n | experimentelles<br>Molverhältnis<br>(C : S) | (n + 8) : S |
|------------------------|---------------------------------------------|-------------|
| 8                      | 13,9 : 1                                    | 16 : 1      |
| 10                     | 24,6 : 1                                    | 18 : 1      |
| 12                     | 20,3 : 1                                    | 20 : 1      |
| 14                     | keine Analyse                               | -           |
| 16                     | 24,9 : 1                                    | 24 : 1      |

lückenlosen monomolekularen Bedeckung mit Thiolketten (das wäre mit den experimentellen Schichtabständen verträglich) gar nicht jedes Zn als  $Zn(SR)_2$  vorliegen kann. Rechnet man für den Platzbedarf einer Thiolkette wie mit einem Alkylammoniumion, so ergeben sich auf Grund der Schwefelanalyse mit dem bereits erwähnten Ansatz von Lalgaly und Weiß (Seite 158) die Bedeckungsgrade der folgenden Tab. B-19\*.

In Spalte 2 sind die Schichtladungen aufgeführt, die ein Silicat haben müßte, wenn pro negative Überschußladung der Schicht eine Thiolkette gebunden wird, und lückenlose monomolekulare Bedeckung vorliegt. Spalte 3 gibt an, welcher Bruchteil der Schichtladung des Montmorillonits von Schwaiba (0,34 Elementarladungen/ $Si_4O_{10}$ -Einheit) bei der lückenlosen Bedeckung mit den Thiolketten korrespondieren kann, z.B. können bei einer Kettenlänge von  $n_C = 16$  nur

---

\* Die Bedeckungsgrade B folgen auch direkter nach

$$B = \frac{0,2 \times \text{Flächenbedarf einer Kette}}{\text{Äquivalentfläche}}$$

$$B = \frac{0,2 (1,26 \cdot 4,5 \cdot n + 14)}{69}$$

Tab. B-19 Grad der Bedeckung mit Thiolketten in den ausgewaschenen Präparaten.

$\xi'$  : Theoretische Schichtladung für lückenlose Bedeckung

V : Bruchteil der Schichtladung des Montmorillonits von Schwaiba ( $\xi_0 = 0,34$ ), der bei lückenloser Bedeckung mit den Thiolketten korrespondieren kann.

B : experimenteller Bedeckungsgrad;  $0,20 \hat{=} 20\%$  aller Zn können als  $\text{Zn}(\text{SR})_2$  vorliegen

| $\text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{SH}$<br>n | Schicht-<br>ladung<br>$\xi'$ | $V = \frac{\xi'}{\xi_0}$ | experimenteller<br>Bedeckungsgrad<br>$B = \frac{0,20}{V}$ |
|-------------------------------------------|------------------------------|--------------------------|-----------------------------------------------------------|
| 8                                         | 0,39                         | (1,75)                   | 0,17                                                      |
| 10                                        | 0,33                         | 0,97                     | 0,21                                                      |
| 12                                        | 0,29                         | 0,85                     | 0,24                                                      |
| 14                                        | 0,25                         | 0,74                     | 0,27                                                      |
| 16                                        | 0,22                         | 0,65                     | 0,31                                                      |

65 % der Zn-Ionen als  $\text{Zn}(\text{SR})_2$  vorliegen, der Rest ist von Thiolketten zugedeckt. In der letzten Spalte sind die experimentellen Bedeckungsgrade aufgeführt. Bei  $n_C = 10$  sind  $\approx 20\%$  der möglichen  $\text{Zn}(\text{SR})_2$  gebildet, wie es unmittelbar schon aus der Analyse folgte. Bei  $n_C = 16$  steigt der Anteil immerhin auf ca. 1/3. Anders: von 100 Kationen bilden hier 20  $\text{Zn}(\text{SR})_2$  (gemäß Analyse), 11 Kationen werden von Hexadecanthiolketten zugedeckt ( $\frac{100}{65} \cdot 20 = 20$ ). Der Rest - 69 Kationen - liegt frei. Oder: von 100 Kationen bilden 40 eine Bindung mit einer Kette (etwa als  $\text{Zn}(\text{OH})\text{SR}$ ), 11

werden zugedeckt und 49 liegen frei\*.

Der nur lückenhaft mit Thiol gefüllte Schichtzwischenraum ist demnach eine notwendige Bedingung für gleiche Schwefelanalysen; wäre eine lückenlose Füllung ausgezeichnet, dann wäre eine Variation der Schwefelgehalte gemäß Spalte 3 möglich gewesen.

Es ist bemerkenswert, daß sich die vermutete Bindung zwischen Zn und S gegenüber dem Auswaschvorgang nicht stärker behauptet hat. Im Idealfall hätte man (ab  $n_C = 12 - 14$ ) mit den vorstehenden Betrachtungen nach dem Auswaschen sogar mit einer Doppelschicht flach liegender Thiole rechnen können, wenn jedes Zn stabil chemisch abgesättigt wird und  $Zn(SR)_2$  nicht ausgeschwemmt werden kann (die zweite Schicht allerdings mit Lücken). Stattdessen scheint der Waschabbau stetig und für alle Thiole gleichmäßig auf die erste Monoschicht übergegriffen zu haben, so daß die Analysen nur einen willkürlichen Zwischenzustand widerspiegeln. Es sieht so aus, als ob weder die lückenlose Monoschicht mit gebundenem Thiol noch überhaupt eine Hervorhebung von Thiolen durch Bindung mit dem Zn eine besondere Rolle spielen, eher handelt es sich um eingeschlossene, kinetisch benachteiligte Moleküle.

In diese Bild paßt allerdings schlecht, daß auf jedes Thiol auch etwa ein Octanol zurückgeblieben ist. Berücksichtigt man das Octanol, so ergeben sich die Bedeckungsgrade der folgenden Tab. B-20.

---

\* Diessind Durchschnittsbetrachtungen. Der Abstand der Schichtladungen (als ganze Elementarladungen betrachtet) beträgt  $\sqrt{\text{Äquivalentfläche}} \approx 8 \text{ \AA}$ , bietet im Einzelfall also die Möglichkeit, Schichtladungen nicht zu bedecken. Bei einer verschmierten Ladungsverteilung dagegen kann die Durchschnittsbetrachtung die Bedeckungsverhältnisse von Schichtladungen (nicht von Kationen) auch bei kleinen Bedeckungsgraden reell wiedergeben.

Tab. B-20 Grad der Bedeckung mit Thiolketten und Octanolketten in den ausgewaschenen Präparaten

$$B = \frac{0,2 \cdot F}{\text{Äquivalentfläche}}, \quad \text{Äquivalentfläche} = 69 \text{ \AA}$$

$$F = 1,26 \cdot 4,5 \cdot (n+8) + 2,14 \text{ \AA}^2$$

| $C_n H_{2n+1} SH$<br><br>n | F = Platzbedarf<br>1 Thiolkette +<br>1 Octanolkette<br>( $\text{\AA}^2$ ) | B = Bedeckungs-<br>grad<br><br>(%) |
|----------------------------|---------------------------------------------------------------------------|------------------------------------|
| 8                          | 119,2                                                                     | 35                                 |
| 10                         | 130,6                                                                     | 38                                 |
| 12                         | 142,0                                                                     | 41                                 |
| 14                         | 153,4                                                                     | 45                                 |
| 16                         | 164,8                                                                     | 48                                 |

Vom Bedeckungsgrad her lassen sich also die stöchiometrischen Octanolmengen nicht verstehen, denn die Packung bleibt lückenhaft; es kann also nach wie vor sein, daß eine lückenlose Monoschicht nicht besonders ausgezeichnet ist. Ebenso wird mit der Grundannahme, daß jedes Zn an zwei Ketten gebunden bzw. komplexiert ist, der Eindruck nicht verändert, daß die Analysen einen beliebigen Zwischenzustand angeben. Etwas anders wäre es schon, wenn man nur mit einer Kette pro Zn rechnet. Man könnte dann z.B. die Verhältnisse beim  $C_{16}H_{33}SH$  wie folgt umschreiben: Von 100 Kationen bilden 80 ein Aggregat mit einer Thiol- oder Octanolkette, 10 sind von Ketten zugedeckt und nur 10 sind unbeteiligt.

Bis auf diese 10 freien Kationen läge also hier eine "1 : 1 Korrespondenz" vor. Dafür gibt es aber keine befriedigende Begründung, und eine 1 : 1 Korrespondenz als Strukturprinzip erklärt auch nicht, warum mit kürzerer Thiolkettenlänge (und mehr Platz) die Octanolmenge unverändert bleibt.

Alles in allem besteht der Eindruck fort, daß die Analysen einen willkürlichen Zwischenzustand beschreiben; die Octanol-Stöchiometrie bleibt unerklärt.

Die Auswaschuntersuchungen wurden wegen des hohen analytischen Aufwands nicht systematisch ausgeweitet. Für eine erste Orientierung erscheint es angebrachter, das gesamte Problem der Thioleinlagerung noch einmal über einen thermischen Abbau der Thiolphasen aufzugreifen.

## 2.6. Temperaturverhalten der Thiol-Komplexe

In den bisher vorgestellten Untersuchungen war die Einlagerung von Thiolen in den  $C_{16}H_{33}NH_3^+$ -Beidellit von Unterrupstoth gelungen; in den Octanolphasen des Montmorillonits von Schwaiba war ein teilweiser Ersatz des Octanols gegen Thiole erreicht worden. Beide Male war jedoch die ursprüngliche organische Komponente (Kation bzw. Octanol) "schichtabstandsbestimmend" geblieben.

Die Interpretation lief darauf hinaus, daß bei Raumtemperatur Thiole im Gegensatz zu Alkanolen nicht in der Lage sind, zwischen den Schichtsilicaten die Struktureinheit der reinen kristallinen Gastkomponente aufzubauen.

Sofern man überhaupt den Einsatz von Alkanolphasen festhält, läßt sich der Einwand machen, daß es genauso kinetische Gründe sein können, die etwa die Schichtaufweitung

der Octanolphasen auf den Abstand einer  $C_{18}H_{37}SH$ -Doppelschicht verhindern. Es gelingt ja auch nicht, langkettige Alkanole ( $n_C \geq 10$ ) direkt in einen Übergangsmetall-Montmorillonit einzuführen. Reicht in diesem Fall die Voraufweitung mit Octanol und sogar schon mit Hexanol aus, um beliebige längere Ketten (bis  $n_C = 22$ ) einzubringen, so erfordert die Einlagerung langkettiger Thiole vielleicht eine größere Voraufweitung des Gitters.

In den folgenden Thioleinlagerungen wird daher am Beispiel des Mn-Montmorillonits von Schwaiba eine nach dem Propping-Open-Verfahren hergestellte Tetradecanol-Phase als Ausgangsmaterial verwendet und mit  $C_{18}H_{37}SH$  bzw.  $C_{12}H_{25}SH$  umgesetzt.

Als experimentelle Methode wurde die Verfolgung der Temperaturabhängigkeit des Schichtabstandes der Reaktionsprodukte gewählt. Normalerweise werden mit diesem Verfahren Strukturänderungen in wohldefinierten Phasen untersucht; im vorliegenden Fall kommt es lediglich auf die Unterschiede zur Tetradecanol-Einlagerungsverbindung an.

Zunächst wurde das Temperaturverhalten des Ausgangsmaterials kontrolliert. Die Kurven A und A' in der folgenden Abb. B-23 reproduzieren ausreichend den bereits aus anderen Arbeiten (P. Brunner, 1977) bekannten Verlauf.

Anschließend wurde die Tetradecanol-Phase mit einem Überschuß  $C_{18}H_{37}SH$  mehrere Tage im Trockenschrank bei ca.  $60^\circ C$  der Reaktion überlassen. Das Reaktionsprodukt wurde langsam abgekühlt und außerhalb des Trockenschanks in einer heizbaren Nutsche ( $70^\circ C$ ) wieder aufgeheizt und dabei vom  $C_{18}H_{37}SH$ -Überschuß befreit. Das noch heiße Präparat wurde in den vorgewärmten Träger für die Diffraktometeraufnahme eingestrichen und sofort zum Tempern in den Trockenschrank ( $60^\circ C$ ) zurückgebracht. Anschließend wurde

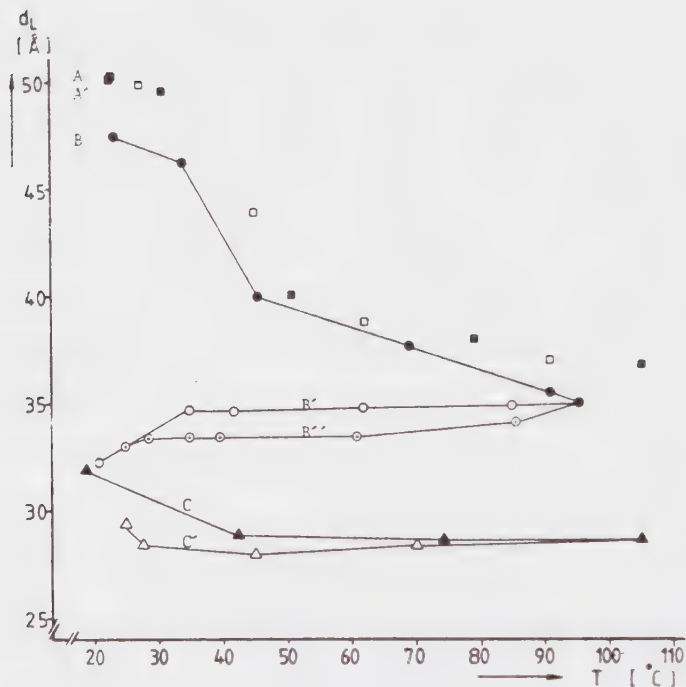


Abb. B-23 Aufheiz- und Abkühlkurven der Reaktionsprodukte zwischen Mn-Montmorillonit von Schwaiba ( $C_{14}H_{29}OH$ -Phase) und  $C_{12}H_{25}SH$  bzw.  $C_{18}H_{37}SH$

| Kurve         | Symbol |                                    |
|---------------|--------|------------------------------------|
| A Aufheizung  | ■      | } reine $C_{14}H_{29}OH$ -Phase    |
| A' Abkühlung  | □      |                                    |
| B Aufheizung  | ●      | } $C_{18}H_{37}SH$ -Präparat       |
| B' Abkühlung  | ○      |                                    |
| B'' Abkühlung | ⊙      | $C_{18}H_{37}SH$ -Parallelpräparat |
| C Aufheizung  | ▲      | } $C_{12}H_{25}SH$ -Präparat       |
| C' Abkühlung  | △      |                                    |

der Träger langsam auf Raumtemperatur abgekühlt. Das Präparat im Träger hat also bereits - als letzte Manipulation - eine "Abkühlkurve" (ohne Thiolüberschuß) durchgemacht und zwar im Temperaturintervall 60 °C bis Raumtemperatur.

Kurve B in Abb. B-23 gibt die Aufheizkurve am Diffraktometer bis ca. 100 °C wieder. Sie liegt leicht unter Aufheiz- und Abkühlkurve der reinen Tetradecanol-Phase. Das bestätigt die bisherige Erfahrung, daß bei Umsetzungen mit Thiolen keine Doppelschicht gebildet wird (sie müßte bei Raumtemperatur einen Schichtabstand um 58 Å haben), und daß der Schichtabstand der Ausgangsphase den Schichtabstand des Reaktionsproduktes bestimmt, und zwar, wie sich jetzt zeigt, nicht nur bei Raumtemperatur, sondern über ein weites Temperaturintervall.

Ein Unterschied zu den früheren Ergebnissen besteht allerdings: Bei der Reaktion des  $C_{16}H_{33}NH_3^+$ -Beidellits von Unterrupstroth und der Octanolphasen waren Schichtabstände der Ausgangsphase und Schichtabstand einer Thiolmonoschicht nicht drastisch verschieden, so daß man nicht weiß, was eigentlich ausgezeichnet ist: Das Prinzip einer "möglichst ungestörten" Originalpackung oder das Prinzip einer Thiol-Monoschicht. Der Schichtabstand des Tetradecanol-Reaktionsproduktes während der Aufheizkurve scheint jetzt für das Konzept der Originalpackung zu sprechen. Die Diskussion wird darauf zurückkommen.

Die Aufheizkurve endet (100 °C) mit einem Schichtabstand um 35 Å, der in etwa der  $\alpha$ -Phase der reinen  $C_{14}H_{29}OH$ -Einlagerungsverbindung gleichkommt. Die Abkühlkurve - B' - belegt jedoch, daß es sich nicht um eine "normale"  $C_{14}H_{29}OH$ - $\alpha$ -Phase handeln kann, denn beim Abkühlen bleibt

der Schichtabstand bis auf 1-2 Å konstant\*. Es besteht demnach kein Zweifel, daß zwischen der  $C_{14}H_{29}OH$ -Phase und dem Thiol eine Reaktion stattgefunden hat, und zwar vermutlich in nennenswertem Ausmaß. Die Schichtabstände während der Abkühlkurve (35 - 36 Å) lassen sich wieder gut mit dem Konzept einer Thiol-"Monoschicht" deuten; eine senkrecht stehende  $C_{18}H_{37}NH_3^+$ -Kette (als Vergleich) bewirkt einen Schichtabstand von 33 Å (Tab. B-11). Das Ergebnis soll jedoch nicht so weit ausgelegt werden, daß auch die Ketten der "Thiolschicht" senkrecht stehen; man hat ja eine erhebliche Durchsetzung dieser Schicht mit  $C_{14}H_{29}OH$ -Molekülen zu veranschlagen, die für sich als Monoschicht etwa 28 Å ausmachen würden.

Ähnlich wie bei Herstellung und Untersuchung der  $C_{18}H_{37}SH$ -Einlagerungsverbindung wurde auch mit dem  $C_{12}H_{25}SH$ -Reaktionsprodukt verfahren. Kurven C und C' geben den Verlauf wieder.

Der niedrige Schichtabstand schon zu Beginn der Aufheizkurve zeigt, daß bereits bei der Herstellung der  $C_{12}H_{25}SH$ -Einlagerungsverbindung die Tetradecanol-Doppelschicht auf ca 32 Å zusammenbricht; im Verlauf des Aufheiz-Abkühlungszyklus geht der Abstand noch auf ca. 29 Å zurück.

Eine  $C_{12}H_{25}SH$ -Doppelschicht würde etwa 44 Å verlangen; eine  $C_{12}H_{25}SH$ -Monoschicht hätte ca. 25 Å und eine  $C_{14}H_{29}OH$ -Monoschicht läge um 28 Å (Tab. B-11).

---

\* Die Abkühlkurve B'' wurde mit einem Präparat gemacht, das (auf dem Präparateträger) im Trockenschrank langsam auf 100 °C aufgeheizt worden war. In heißem Zustand wurde der Präparateträger so schnell wie möglich in die Heizvorrichtung des Diffraktometers eingesetzt.

Der Endpunkt der Abkühlkurve ( $29^{\circ}\text{A}$ ) ist also am besten mit einer stark durch Tetradecanol modifizierten Thiolmonoschicht zu deuten.

Das Verhalten der  $\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{SH}$ -Einlagerungsverbindung und die Abkühlkurve des  $\text{C}_{18}\text{H}_{37}\text{SH}$ -Präparats weisen somit eher dem Konzept der Thiol-Monoschicht (oder der Monoschicht überhaupt) eine bestimmende Rolle zu als dem Prinzip der möglichst ungestörten Originalpackung.

Die verschiedenen Anfangswerte der Schichtabstände, einmal mit  $\text{C}_{18}\text{H}_{37}\text{SH}$ , das andere Mal  $\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{SH}$ , hemmen die Argumentation beträchtlich.

Man muß, wie noch auszuführen sein wird, den hohen Schichtabstand der  $\text{C}_{18}\text{H}_{37}\text{SH}$ -Einlagerungsverbindung als metastabilen Zustand ansehen, womit verständlich wird, warum die Aufheiz- und Abkühlkurve nicht reversibel verlaufen. Alle Thioleinlagerungen lassen sich dann in der folgenden Weise zusammenfassen:

Thiole werden als Monoschicht eingelagert, die durch Neigung der Thiolketten und durch Alkanolreste bzw. Alkylammoniumkationen modifiziert ist. Die Fremdketten sind wahrscheinlich zur Stabilisierung erforderlich, sie passen sich aber der Thiolschicht an, nicht umgekehrt: In den von der Octanolphase ausgehenden Thiolverbindungen der Übergangsmetalle sind leicht geneigte Blöcke einer Octanol-Doppelschicht eingestreut, in den anderen Phasen können die Fremdketten nur eine Monoschicht bilden.

Die Auffassung, daß die  $\text{C}_{18}\text{H}_{37}\text{SH}$ -Einlagerungsverbindung zu Beginn der Aufheizkurve noch in einem metastabilen Zustand vorliegt, ist nicht einfach herauszuarbeiten. Denn dieses Präparat hatte ja bereits eine "Aufheizkurve" (in der Nutsche, bis  $60^{\circ}\text{C}$ , mit Thiolüberschuß) und eine Abkühlkurve (im Trok-

kenschrank, ab 60 °C, ohne Überschuß) hinter sich, in deren Verlauf unter Schichtabstandsänderung von ca. 9 Å Masse ausgetreten und wiederaufgenommen worden sein muß. Diesen Zyklus hat die Verbindung ohne Veränderung überstanden. Die am Diffraktometer aufgenommene Krue ist offenbar nur deshalb nicht reversibel, weil sie über 60 °C weit hinaus geführt wurde. Mit anderen Worten: erst zwischen ca. 60 °C und 100 °C ist der metastabile Zustand im Gefolge einer erstaunlich kleinen Schichtabstandsänderung von ca 3 Å aufgehoben worden.

Daß eine Hemmung erst bei ausreichenden Temperaturen aufgehoben wird, ist die Regel: Im vorliegenden Fall erscheinen die Verhältnisse nur deshalb verwirrend, weil die metastabile Phase ohne "Schaden" eine beträchtliche Schichtabstandsänderung durchmachen kann. Bei der  $C_{12}H_{25}SH$ -Verbindung bricht die metastabile Phase offenbar schon unterhalb von 60 °C (bei der Herstellung) zusammen. Der Gang ist in Anbetracht der verschiedenen Schmelzpunkte [Fp ( $C_{18}H_{37}SH$ ) = ca. 27 °C; Fp ( $C_{12}H_{25}SH$ ) = - 8 °C] nicht unverständlich, ohne daß jedoch eine detaillierte Erklärung gegeben werden kann.

Die Darstellung des Thiol-Untersuchungsmaterials ist bewußt mit dem Ziel eines allgemeinen Überblicks angelegt worden. Der Einsatz von Alkanol-Vorstufen hat überraschenderweise beträchtliche Komplikationen gebracht, so daß detaillierte Strukturvorschläge, wie sie z.B. bei den reinen Alkanolphasen möglich sind, verfrüht sind. Bei einer Fortsetzung der Arbeit erscheint es angebracht, so weit wie möglich ohne Einschaltung von Alkanolen einen schrittweisen Aufbau der Thiolphasen zu versuchen, beginnend etwa mit dem Butanthiol. Herstellung und Untersuchung sollten bei möglichst tiefer Temperatur erfolgen, damit man in den Existenzbereich der Doppelschicht kommt.

## 2.7. Versuche zur Komplexbildung mit Alkanthiol bei Montmorilloniten mit großen quaternären Zwischen-schichtkationen

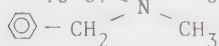
Aus Komplexbildungsversuchen von Montmorillonit mit anderen neutralen polaren Molekülen ist bekannt, daß die Komplexbildung unterbleibt, wenn die Wechselwirkung zwischen den polaren Gruppen und den Silicatschichten schwach und der Schichtabstand der Ausgangsprobe nur wenig mehr als 15 Å beträgt. Dies gilt für alle n-Alkylammonium-Montmorillonite mit Alkylketten von max. 12 C-Atomen als Ausgangskomponente und für die meisten Alkanthiole als Komplexbildner.

Die Situation zur Bildung von Intercalationskomplexen wird günstiger, wenn als Kationen sperrige quaternäre Alkylammoniumionen eingeführt werden. Diese Kationen bewirken - wenn ihre Größe ausreicht - in der Regel eine Schichtaufweitung von mindestens 8 Å. Dadurch wird die Van-der-Waals'sche Anziehung zwischen benachbarten Silicatschichten sehr schwach. Es genügen deshalb relativ schwache Wechselwirkungen zwischen den potentiellen Komplexbildnern und den Silicatschichten, um eine Schichtabstandserhöhung zu erreichen.

Um diese Überlegungen für den Fall der Einlagerung von Alkanthiol zu prüfen, wurden in einer eigenen Versuchsreihe kommerzielle Montmorillonite mit quaternären Alkylammoniumionen untersucht. Die verwendeten Präparate stammen von der Fa. Südchemie und führen die Bezeichnung VPS, VP und VT. In der Verbindung VPS liegen als Zwischen-schichtkationen Dioctadecyldimethylammonium  $((n-C_{18}H_{37})_2N-(CH_3)_2)$ -Ionen vor. In der Verbindung VP handelt es sich um das gleiche System; der Kationenaustausch (anorganische Kationen gegen organische Kationen) ist aber nicht quantitativ durchgeführt, so daß noch ein erheblicher Anteil an

anorganische Kationen im Schichtzwischenraum vorliegt. Dies bewirkt mehr hydrophile als hydrophobe Eigenschaften. Im System VT sind Octadecylbenzyltrimethylammonium

$n\text{-C}_{18}\text{H}_{37}$  - Ionen eingeführt.



Die Versuche zur Herstellung von Alkanthiolkomplexen wurden in der gleichen Weise ausgeführt, wie im vorhergehenden Kapitel (S.115). Die Proben wurden sorgfältig getrocknet, mit überschüssigem Alkanthiol versetzt, unter Sauerstoffausschluß getempert und röntgenographisch untersucht.

Die Ergebnisse mit dem Montmorillonit VPS, d.h. dem am stärksten organophilen Montmorillonit, sind in der Tab. B-21 zusammengefaßt.

Der Schichtabstand der luftgetrockneten Probe beträgt etwa  $18,4_1 \text{ \AA}$ . Es werden (001) und (002) beobachtet. Die beiden Reflexe sind integral. Beim Versuch, die Probe im HV zu trocknen, treten uneinheitliche Schichtabstände auf, was darauf hinweist, daß die Packungsdichte der Kationen nicht einheitlich ist und eventuell noch hydratisierte anorganische Ionen im Schichtzwischenraum sind. Mit den Alkanthiolen wird der Schichtabstand drastisch erhöht. Allerdings gelingt es nicht immer, homogene Alkanthiolkomplexe herzustellen. Homogen erhalten wurden der Dodecanthiolkomplex und der Octadecanthiolkomplex. Hier treten integrale (001)-Serien auf. Beim Dodecanthiolkomplex sind 1., 2. und 3. Ordnung mit hoher Intensität zu erkennen. Zwei höhere Ordnungen haben sehr geringe Intensitäten. Beim Octadecanthiol waren fünf (001)-Interferenzen mit guter Intensität zu beobachten. Bei stärkerer Belichtung wären weitere (001)-Interferenzen ausmeßbar geworden. Die in der Tabelle aufgeführten d-Werte zeigen, daß mit beiden Thiolen eine sehr starke Schichtaufweitung auftritt. Mit dem Dodecanthiol erhöht sich der Schichtabstand von  $18,4_1 \text{ \AA}$  auf  $42,0_1 \text{ \AA}$ . Diese Aufweitung um rund  $22 \text{ \AA}$  bedeutet, daß die Alkanthiolmole-

Tab. B-21 Schichtabstände der Einlagerungsverbindungen von Alkanthiolen in VPS

| Probe                     | (001)<br>1 = | $4\theta$ ( $^{\circ}$ )<br>Cu $K\alpha$ | $d_{(001)}$<br>( $\text{\AA}$ ) | $\overline{d}_{(001)}$<br>( $\text{\AA}$ ) |
|---------------------------|--------------|------------------------------------------|---------------------------------|--------------------------------------------|
| VPS                       | 1            | 9,6                                      | 18,41                           |                                            |
| luftgetr.                 | 2            | 19,25                                    | 9,1                             | 18,4 <sub>1</sub>                          |
| VPS +<br>$C_{12}H_{25}SH$ | 1            | 4,2                                      | 42,07                           |                                            |
|                           | 2            | 8,4                                      | 21,04                           | 42,0 <sub>1</sub>                          |
|                           | 3            | 12,6                                     | 14,03                           |                                            |
| VPS +<br>$C_{14}H_{29}SH$ | 1            | 4,7                                      | 37,59                           | nicht                                      |
|                           | 2            | 9,1                                      | 19,42                           | inte-                                      |
|                           | 3            | 12,9                                     | 13,70                           | gral                                       |
| VPS +<br>$C_{16}H_{33}SH$ | 1            | 4,5                                      | 39,36                           | nicht                                      |
|                           | 2            | 9,0                                      | 19,64                           | inte-                                      |
|                           | 3            | 12,1                                     | 14,61                           | gral                                       |
|                           | 4            | 14,6                                     | 12,11                           |                                            |
| VPS +<br>$C_{18}H_{37}SH$ | 1            | 2,85                                     | 62                              |                                            |
|                           | 2            | 5,7                                      | 30,99                           |                                            |
|                           | 3            | 8,9                                      | 19,86                           | 61,2 <sub>0</sub>                          |
|                           | 4            | 11,7                                     | 15,11                           |                                            |
|                           | 5            | 14,2                                     | 12,45                           |                                            |

küle in einer bimolekularen Schicht mit relativ steil stehenden Alkylketten eingelagert werden müssen.

Beim Octadecanthiol ist die Schichtaufweitung noch wesentlich größer. Der Mittelwert aus (001) bis (005) beträgt 61,2  $\text{\AA}$ . Die Fehlergrenze ist allerdings relativ groß.

Ein d-Wert von  $61,2 \text{ \AA}$  bedeutet eine Schichtaufweitung um  $43,8 \text{ \AA}$ . Auch hier muß man steil stehende Alkanthiol-Doppelschichten annehmen. Zur Schichtaufweitung kann selbstverständlich die Aufrichtung der langen Alkylketten des organischen Zwischenschichtkations mit beitragen.

Mit dem Tetradecanthiol und dem Hexadecanthiol wurden in den hier beschriebenen Versuchen nur nicht-integrale (001)-Serien beobachtet. Es steht aber auch hier außer jeglichem Zweifel, daß mit den Alkanthiolen eine starke Schichtaufweitung eingetreten ist. Da die (001)-Serien aber nicht-integral sind, kann man die beobachteten Werte nicht willkürfrei quantitativ diskutieren.

Es erscheint merkwürdig, daß im vorliegenden Fall mit dem Dodecanthiol und dem Octadecanthiol homogene integrale (001)-Serien erreicht wurden, mit dem Tetradecanthiol und dem Hexadecanthiol dagegen nicht. Auch die Werte für (001) zeigen keinen homogenen Gang. Dieser Befund ist nicht einfach zu erklären. Es bestehen viele experimentelle Fehlermöglichkeiten wie z.B. Einbruch von Luftsauerstoff, der zur Oxidation des Alkanthiols führt. Verfälschungen durch gebildetes Disulfid scheiden aus; die gefundenen Röntgeninterferenzen passen nicht auf die entsprechenden kristallinen Disulfide.

Eine naheliegende Deutung besteht in der Annahme, daß eine Beziehung besteht zwischen der Alkylkettenlänge des Alkanthiols und der Alkylkettenlänge der längeren Alkylreste im quaternären Alkylammoniumion. Wenn diese beiden Kettenlängen günstig zusammenpassen, entweder in der all-trans-Konformation oder in einer energetisch günstigen anderen Konformation, dann könnten integrale (001)-Serien auftreten. Wenn die beiden Längen nicht kommensurabel sind, entstehen keine integralen Serien.

Beim Präparat VP (Tab. B-22) ist die chemische Natur des Schichtzwischenraums weniger organophil und noch stärker hydrophil. Dies wird durch die nur partielle Belegung der Plätze von austauschfähigen Kationen durch die großen organischen quaternären Ammoniumionen bewirkt. Ein Teil der Plätze bleibt durch die kleinen anorganischen Ionen besetzt, die sich hydratisieren können. Mit diesem partiellen Kationenaustausch stimmt überein, daß die lufttrockenen Proben innerhalb der Fehlergrenze den gleichen Schichtabstand liefern wie die quantitativ umgesetzten Proben. Nach der Trocknung im HV, bei der die Hydrathülle um die im Schichtzwischenraum verbliebenen anorganischen Kationen restlos entfernt wird, kollabiert der Schichtabstand sehr stark. Der Anteil der organischen Kationen ist so klein, daß die Alkylketten noch in einer flach liegenden monomolekularen Schicht Platz haben. Mit Alkanthiolen tritt hier keine einheitliche Komplexbildung mehr auf. Mit Sicherheit nachgewiesen wurde im vorliegenden Fall nur noch eine Reaktion mit Tetradecanthiol und Hexadecanthiol. Aber auch hier blieben die Schichtabstände, d.h. die beobachteten (001)-Serien nicht-integral. Die maximalen Schichtabstände aus der 1. Ordnung geben daher nur mittlere Schichtabstände an, so daß keinerlei Aussagen über die Struktur der entstandenen Alkanthiolkomplexe gemacht werden.

Mit dem organophilen Montmorillonit VT (Tab. B-23) sind die Schichtabstände im getrockneten Zustand relativ groß. Sie betragen rund  $24,2 \text{ \AA}$ . Zwischen  $24,2$  und  $25 \text{ \AA}$  im luftgetrockneten Präparat ist trotz des organophilen Charakters des Schichtzwischenraums noch Wasser enthalten, das bei der Trocknung bei  $110^\circ \text{C}$  entfernt wird, wobei der Schichtabstand auf  $18,4_1 \text{ \AA}$  kollabiert. Mit keinem der verwendeten Alkanthiole konnte in diesem Fall eine Komplexbildung beobachtet werden.

Tab. B-22 Schichtabstände der Einlagerungsverbindungen von Alkanthiolen in VP

| Probe                                    | (001)<br>1 = | $4 \theta$ ( $^{\circ}$ )<br>Cu K $\alpha$ | $d_{(001)}$<br>(Å) | $\overline{d_{(001)}}$<br>(Å) |
|------------------------------------------|--------------|--------------------------------------------|--------------------|-------------------------------|
| VP<br>luftgetr.                          | 1            | 9,6                                        | 18,4 <sub>1</sub>  | 18,4 <sub>1</sub>             |
|                                          | 2            | 19,4                                       | 9,1 <sub>2</sub>   |                               |
| VP<br>HV getr.                           | 1            | 13,2                                       | 13,3 <sub>9</sub>  | 13,3 <sub>9</sub>             |
| VP<br>C <sub>12</sub> H <sub>25</sub> SH | 1            | 9,1                                        | 19,4 <sub>2</sub>  | nicht<br>integral             |
| VP<br>C <sub>14</sub> H <sub>29</sub> SH | 1            | 6,0                                        | 29,4 <sub>5</sub>  | nicht<br>integral             |
|                                          | 2            | 9,1                                        | 19,4 <sub>2</sub>  |                               |
| VP<br>C <sub>16</sub> H <sub>33</sub> SH | 1            | 5,                                         | 35,3 <sub>4</sub>  |                               |
|                                          | 2            | 9,1                                        | 19,4 <sub>2</sub>  | nicht<br>integral             |
|                                          | 3            | 12,0                                       | 14,7 <sub>3</sub>  |                               |
|                                          | 4            | 15,0                                       | 11,7 <sub>9</sub>  |                               |
| VP<br>C <sub>18</sub> H <sub>37</sub> SH | 1            | 9,1                                        | 19,4 <sub>2</sub>  | nicht<br>integral             |

Tab. B-23 Schichtabstände von Einlagerungsverbindungen  
von Alkanthiolen in VPS

| Probe                                      | (001)<br>1 = | 4 (°)<br>Cu K | $d_{(001)}$<br>(Å)                     | $\overline{d_{(001)}}$<br>(Å) |
|--------------------------------------------|--------------|---------------|----------------------------------------|-------------------------------|
| VT<br>luftgetr.                            | 1<br>2       | 7,3<br>14,1   | 24,2 <sub>1</sub><br>12,5 <sub>4</sub> | 24,                           |
| VT<br>110 °C<br>getrock.                   | 1            | 9,6           | 18,4 <sub>1</sub>                      | 18,4 <sub>1</sub>             |
| VT +<br>C <sub>12</sub> H <sub>25</sub> SH | 1<br>2       | 9,6<br>19,3   | 18,4 <sub>1</sub><br>9,1 <sub>7</sub>  | 18,4 <sub>1</sub>             |
| VT +<br>C <sub>14</sub> H <sub>29</sub> SH | 1            | 9,6           | 18,4 <sub>1</sub>                      | keine<br>Einlage-<br>rung     |
| VT +<br>C <sub>16</sub> H <sub>33</sub> SH | 1            | 9,6           | 18,4 <sub>1</sub>                      |                               |
| VT +<br>C <sub>18</sub> H <sub>37</sub> SH | 1            | 9,6           | 18,4 <sub>1</sub>                      |                               |

## C Kolloidchemische Untersuchungen an Kaolin und

### Montmorillonit

#### Problemstellung

Im vorliegenden Teil der Arbeit sollte geprüft werden, wie weit austauschfähig gebundene Kationen das rheologische Verhalten von Kaolinit und Montmorillonit verändern.

Bei Kaolinit liegt eine ungleichmäßige Oberflächenladung vor. Eine der Prismenflächen trägt infolge einer isomorphen Substitution von Si durch Al negative Ladungen in einer relativ hohen Packungsdichte. Zu deren Kompensation sind austauschfähige Kationen gebunden.

Die OH-haltige Basisfläche ist in der Regel mehr oder weniger elektrisch neutral; erst wenn die Proben in ein sehr stark basisches Milieu kommen, tritt die Wirkung der OH-Gruppen hervor. In diesem Falle liegen aber pH-Werte vor, bei denen das Kaolinitgitter auch chemisch angegriffen wird. Dieser Bereich spielt daher für das praktische Verhalten keine Rolle mehr.

An den Prismenflächen sind austauschfähig gebundene Anionen vorhanden. In der Regel sind diese Anionen Hydroxid-Ionen. Sie können gegen andere Anionen ersetzt werden. Besonders günstig gelingt dies mit Fluoridionen, welche etwa die gleiche Größe und die gleiche Ladung wie  $\text{OH}^-$  haben.

Die spezifische Bindung von Phosphationen und Polyphosphationen an den Prismenflächen wird zur Steuerung von rheologischen Eigenschaften in der Technik weitgehend

ausgenutzt. An Stelle von Polyphosphaten werden gelegentlich auch niedermolekulare Polyacrylate als austauschfähige Anionen an die Prismenflächen gebunden. Mit den polyvalenten Anionen werden mehr negative Ladungen an die Oberfläche gebracht als positiv Überschußladungen vorhanden sind. Daher werden dann diese Prismenflächen umgeladen, sodaß die Teilchen mit ihrer gesamten Oberfläche als negativ geladenes Kolloidteilchen wirken.

In einer ersten Versuchsreihe sollte geprüft werden, wie die Korngrößenverteilung in einer Kaolinit suspension durch die austauschfähigen Kationen verändert wird. In einer zweiten Versuchsreihe sollte nach Hinweisen gesucht werden, ob divalente größere Anionen eine Quervernetzung verschiedener Kaolinitkristalle zu Sekundäraggregaten bewirken können.

Mit einer Versuchsreihe an Montmorillonit sollten Einzelheiten im rheologischen Verhalten von Na-Montmorillonit untersucht werden. Im Laufe der Arbeit stellte sich jedoch heraus, daß hier der  $\text{CO}_2$ -Einfluß bei früheren Untersuchungen in der Literatur immer vernachlässigt worden war. Die  $\text{CO}_2$ -Aufnahme bringt aber einen ganz entscheidenden Beitrag, offensichtlich durch einen partiellen Austausch von  $\text{Na}^+$  gegen  $\text{H}^+$ .

## 1. Herstellung der homoionischen Kaolinproben

Zur Herstellung einheitlicher mit nur einer Kationensorte belegter Kaolinproben wurden jeweils Lösungen der entsprechenden Chloride (Fa. Merck, p.a.) verwendet. Die experimentellen Schritte sind bereits im Kapitel B. 2.1 beschrieben worden.

Je 2 kg luftgetrockneter Kaolin (KIS) wurden mit 10 l 1 n Chloridlösung aufgeschlämmt. Die Suspension wurde jeweils 2 Tage lang geschüttelt. Dann wurde absetzen gelassen, dekantiert und erneut mit 10 l 1 n Chloridlösung behandelt. Das Ganze wurde beim Eintausch von einwertigen Ionen 3 mal, von zweiwertigen Ionen 2 mal wiederholt. Zum Schluß wurde chloridfrei gewaschen und mit Membranfilter abfiltriert, um Veränderungen durch den Verlust kleinster Partikel zu vermeiden. Anschließend wurde bei 65 °C (nicht höher!) getrocknet und durch leichtes Verreiben homogenisiert.

## 2. Charakterisierung der Probe durch Bestimmung der Kationenaustauschfähigkeit

Wie aus der Literatur (A. Weiss, 1958; K. Jasmund, 1955; R.E. Grimm, 1953; C.E. Marschall, 1949) bekannt, können geringfügige Verunreinigungen durch Huminsäure einen großen Einfluß haben. Auch mäßig lösliche Verunreinigungen, wie Calcit oder Gips, können bei einigen Methoden zur Bestimmung des Kationenaustauschvermögens stören.

Zur Charakterisierung der Probe reicht die Genauigkeit der verschiedenen Schnellmethoden, z. B. der Ammoniumchloridmethode nach Hofmann und Giese (1939), der Ammonium-

acetatmethode oder der Bariumchlorid-Triäthanolamin-Methode nach Mehlich (1948; 1938) aus. In der vorliegenden Arbeit wurde der Ton mit einem großen Überschuß an wässriger Ammoniumchloridlösung (1 n, 2 x 20 ml/g M-KIS) in einer Polyethylenflasche geschüttelt, filtriert, mit dest. H<sub>2</sub>O ausgewaschen und die auf dem Ton verbliebene NH<sub>3</sub>-Menge nach Kjeldahl bestimmt. Diese sollte dem Kationenaustauschvermögen entsprechen. Die Trocknungstemperatur für die Einwaage zu den NH<sub>3</sub>-Bestimmungen betrug 65 °C; bei höherer Temperatur müßte mit einem NH<sub>3</sub>-Verlust gerechnet werden.

Die Ergebnisse sind in Tab. C-1 zusammengestellt.

Tab. C-1 Kationenaustauschvermögen der homoionischen M-Kaoline (M = Na<sup>+</sup>, K<sup>+</sup>, Ca<sup>2+</sup>, Ba<sup>2+</sup>)

| Kation           | NH <sub>3</sub> -Gehalt in mVal/100 g nach der Behandlung mit wässriger 1 n Ammoniumchloridlösung und nach dem Auswaschen mit |                                        |                                        |
|------------------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----------------------------------------|----------------------------------------|
|                  | 20 ml H <sub>2</sub> O<br>pro g M-KIS                                                                                         | 100 ml H <sub>2</sub> O<br>pro g M-KIS | 500 ml H <sub>2</sub> O<br>pro g M-KIS |
| Na <sup>+</sup>  | --                                                                                                                            | 1,73                                   | 1,60                                   |
| K <sup>+</sup>   | 1,15                                                                                                                          | 1,08                                   | 1,16                                   |
| Ca <sup>2+</sup> | 1,66                                                                                                                          | --                                     | 1,16                                   |
| Ba <sup>2+</sup> | 1,69                                                                                                                          | 1,23                                   | 1,19                                   |

Bei Na-Kaolin wurde ein Austauschvermögen von  $1,67 \pm 0,06$  mVal/100 g KIS gefunden. Dieser Wert stimmt sehr gut mit Literaturdaten (A. Weiss, 1958) für Kaolinit aus dem

Schnaittenbacher-Hirschauer Becken überein. Als Durchschnittswert für besonders reinen Kaolin aus diesem Bereich werden 1,8 mVal/100 g angegeben. Die vorliegende Probe KIS enthält sicher einige Gew.-% Glimmer und etwas Quarz, so daß die Übereinstimmung unter Berücksichtigung dieser Verunreinigung hervorragend ist.

Bei den Proben, in welche durch Kationenaustausch  $K^+$ ,  $Ca^{2+}$  oder  $Ba^{2+}$  eingeführt worden sind, ergeben sich größere Diskrepanzen. Mit  $K^+$  findet man unabhängig vom Auswaschvorgang einen Wert, der um nahezu 33 % niedriger ist als der Wert, den man für Na-KIS findet. Da hier nicht die ausgetauschten  $K^+$ , sondern eingetauschte  $NH_4^+$  analytisch bestimmt wurden, bedeuten diese Ergebnisse, daß ein Anteil an austauschfähigen Kationen im K-KIS irreversibel gebunden und nicht mehr ohne weiteres austauschfähig sind.

Bei den  $Ca^{2+}$ - und  $Ba^{2+}$ -Proben findet man nach kurzem Auswaschen Werte, die mit den Werten für  $Na^+$ -KIS übereinstimmen und auch mit dem Literaturwert für Schnaittenbacher Kaolin. Nach weitergehendem Auswaschen sinkt der Wert aber ab auf den gleichen Wert, den man etwa beim K-KIS findet, nämlich ca. 1,16 - 1,19 mVal/100 g. Auch hier muß also bei der längeren Behandlung mit Wasser ein Ordnungsvorgang ablaufen, der einen Teil der  $Ca^{2+}$ - bzw.  $Ba^{2+}$ -Ionen immobilisiert und für den Austausch mit  $NH_4^+$  unzugänglich macht.

Man könnte auch vermuten, daß hier beim Auswaschvorgang eine Hydrolyse erfolgt, und deshalb bei der anschließenden Kjeldahlbestimmung weniger Ammonium gefunden wird. Gegen eine solche Annahme spricht aber das Ergebnis am Na-KIS, denn dort hat auch das erschöpfende Auswaschen mit 500 ml  $H_2O$ /g Kaolin einen unverändert hohen Wert ergeben.

Nach den Ergebnissen von A. Weiss (1958) über die Packungsdichte der austauschfähigen Kationen auf der Oberfläche von Kaolinit muß man annehmen, daß jeder Sauerstoffsechsring der Si-O-Basisfläche mit einem einwertigen Kation belegt ist, d. h. daß die Kationenpackung an der äußeren Oberfläche genauso groß ist wie die Packungsdichte zwischen den Schichten von Muskovit. Bekanntlich werden in Muskovit und in ähnlichen Glimmern bei dieser hohen Ladungsdichte die  $K^+$ -Ionen außerordentlich fest gebunden. Nimmt man an, daß bei analoger Packung an der Kaolinitoberfläche die Bindungsfestigkeit ähnlich hoch wird, dann läßt sich verstehen, daß hier über kinetische Hemmungen unter sonst gleichen Bedingungen der Austausch nicht mehr zu Ende gebracht werden kann.

Für Ca- und Ba-Kaolin ergibt sich eine einfache Deutung, wenn man annimmt, daß zwei Kaolinitplättchen im Rahmen ihrer thermischen Bewegung während des Auswaschvorganges sich so treffen, daß die kationenhaltigen Basisflächen aufeinanderstoßen (vgl. Abb. C-1); in diesem Falle können zwei Kaolinitkristalle über diese austauschfähigen Kationen vernetzt werden. Die Packungsdichte der zweiwertigen Ionen zwischen den vernetzenden Basisflächen entspricht der Packungsdichte der Kationen im Schichtzwischenraum von Sprödglimmern. Im Extremfall ohne Einwirkung mechanischer Kräfte kann diese Wechselwirkung zu bandartigen Aggregaten führen.

Bei Sprödglimmern gelingt es nicht mehr, die Zwischenschichtionen auszutauschen. Dieser Ionenaustausch (extrem langsam) ist nur noch gegen langkettige , -Diammoniumionen möglich.

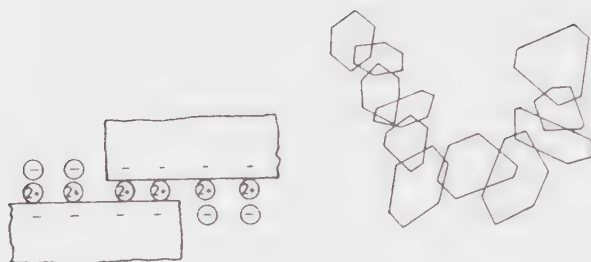


Abb. C-1 Verknüpfung von Kaolinitplättchen nach dem Bändermodell

Wenn diese Deutung des Kationenaustausches und der Unterschiede mit verschiedenen Kationen richtig ist, dann müßte man erwarten, daß sich bei der Bestimmung der Korngrößenverteilung durch Sedimentationsanalyse ein drastischer Unterschied zu Na-Kaolinit ergibt. Beim Na-Kaolinit sollten die einzelnen Kriställchen als selbständige kinetische Einheiten sedimentieren. Im Falle des Ca- oder Ba-Kaolinites dagegen sollten zu einem beträchtlichen Anteil jeweils zwei Kriställchen miteinander über die austauschfähigen Kationen zu einer neuen, größeren kinetischen Einheit gebunden sein. Die Probe müßte als grobkörniger erscheinen. Einzelheiten dieses Problems müssen im Zusammenhang mit den Ergebnissen der Korngrößenverteilung näher diskutiert werden.

3. Einfluß der austauschfähigen Ionen auf die Sedimentation bzw. die durch Sedimentationsanalyse ermittelte Korngrößenverteilung

a. Methode

Zur Bestimmung der Teilchengrößenverteilung wurde die Sedimentationsanalyse ( A. Kuhn, 1960 ) angewandt. Dieser Methode liegt das Stokes'sche Gesetz zu Grunde. Auf Teilchen, die in einer Flüssigkeit suspendiert sind, wirkt die Schwerkraft ein und das Teilchen wird unter dem Einfluß dieser Kraft nach unten sedimentieren. Für ein Teilchen mit der Masse  $m$  ist diese Kraft  $m \cdot g$ . Der Schwerkraft entgegen wirkt die Reibung in der Flüssigkeit. In diese Reibung gehen ein: die Viskosität des Dispersionsmittels ( $\eta$ ), die Größe des Teilchens und seine Fallgeschwindigkeit ( $v$ ). Es stellt sich eine konstante Fallgeschwindigkeit ein für den Fall

$$m \cdot g = 6 \pi \eta r v$$

(  $r$ : Äquivalentradius des Teilchens)

Die wirksame Masse ( $m$ ) eines kugeligen Teilchens läßt sich ausdrücken durch das Volumen der Kugel und die Dichtedifferenz ( $\Delta\rho$ ) zwischen Festteilchen ( $\rho_K$ ) und Dispersionsystem ( $\rho_D$ )

$$m = \frac{4}{3} r^3 (\rho_K - \rho_D)$$

Damit gilt  $\frac{4}{3} r^3 \pi (\Delta\rho) g = 6 \pi \eta r v$

Daraus erhält man die stationäre Fallgeschwindigkeit

$$v = \frac{2}{9} r^2 \Delta\rho \frac{1}{\eta} g$$

Schematisch ist das sedimentierende polydisperse System in der Abb. C-2 zur Darstellung gebracht. In jedem Zeitpunkt  $t$  ( $t$  seit Beginn der Sedimentation) verschwindet immer gerade die Fraktion mit der Fallgeschwindigkeit  $v = \frac{H}{t}$  aus dem Suspensionsraum, worin  $H$  die Gesamthöhe bedeutet. Der Radius der eben ausfallenden Fraktion  $r_t$  ist  $\sqrt{\frac{H}{t \cdot c}}$ , wenn die konstanten Faktoren der Stokes'schen Fallformel

$$\frac{2}{9} r^2 (\rho_K - \rho_D) \frac{1}{\eta}$$

mit  $c$  bezeichnet werden.

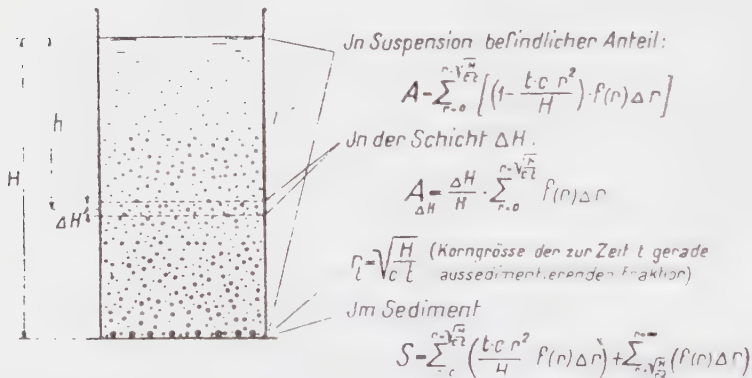


Abb. C-2 Zustand in der sedimentierenden Polydispersen Suspension

In der Suspension befindet sich von allen feineren Fraktionen ein von ihrer Fallgeschwindigkeit abhängiger Anteil

$$a = p \cdot \left( 1 - \frac{v \cdot t}{H} \right) = p \left( 1 - \frac{c \cdot r^2 \cdot t}{H} \right)$$

(a bedeutet den in der Suspension zur Zeit t noch schwebenden Anteil; p ist die Menge der ursprünglich vorhandenen Fraktion mit dem Radius r; p wird in der Folge als Funktion von r ausgedrückt und mit  $f(r) \cdot \Delta r$  geschrieben.)

$f(r)$  entspricht der Häufigkeit, wie sie in den Kornverteilungskurven auftritt.

Für die Summe aller in der Suspension noch sedimentierenden Fraktionsanteile kann also geschrieben werden

$$A_t = \sum_{r=0}^{r=\sqrt{H/(t \cdot c)}} \left[ \left(1 - \frac{c \cdot r^2 t}{H}\right) \cdot f(r) \cdot \Delta r \right]. \quad (1)$$

Im Sediment S (sedimentierter Anteil), welches naturgemäß  $(Q - A_t)$  ist ( $Q$  = Gesamtmenge der ursprünglichen Probe), sind alle Fraktionen mit einer Fallgeschwindigkeit  $v > \frac{H}{t}$ , also alle Anteile mit  $r > \sqrt{\frac{H}{ct}}$  vollständig vorhanden, plus die erst teilweise ausgefallenen feineren Fraktionen, deren Summe als

$$r = \sqrt{H/(c \cdot t)} \sum_{r=0}^{r=\sqrt{H/(c \cdot t)}} \left( \frac{c \cdot r^2 t}{H} \cdot f(r) \cdot \Delta r \right)$$

geschrieben werden kann.

Es wird also

$$S_t = \sum_{r=0}^{r=H/(c \cdot t)} \left( \frac{c \cdot r^2 t}{H} \cdot f(r) \cdot \Delta r \right) + \sum_{r=\sqrt{H/(c \cdot t)}}^{r=\infty} (f(r) \cdot \Delta r) \quad (2)$$

Für die sogenannte Pipettenanalyse ist es wichtig, die in einer bestimmten Schicht  $\Delta H$  vorhandenen Menge zu bestimmen. Diese Menge ist

$$P_{\Delta H}(t) = \frac{\Delta H}{H} \cdot \sum_{r=0}^{r=\sqrt{h/(t \cdot c)}} (f(r) \cdot \Delta r). \quad (3)$$

In dieser Gleichung bedeutet  $h$  den Abstand der betrachteten Schicht mit der Dicke  $\Delta H$  bis zur Oberfläche der Suspension (vgl. Abb. C-2).

In der Horizontalschicht  $\Delta H$  einer Suspension sind also alle Fraktionen, die noch nicht unter die betrachtete Höhe aussedimentiert sind ( $r < \sqrt{\frac{h}{t \cdot c}}$ ) in ihrer ursprünglichen Konzentration erhalten.

Zur praktischen Ausführung läßt man bei der Pipettenmethode im einfachsten Falle eine Suspension\* in einem 1 l Standzylinder sedimentieren; Volumen, Höhe der Flüssigkeitssäule und Konzentration sind bekannt. Nach einer bestimmten Zeit wird mittels einer Pipette ein aliquoter Teil (10 ml) aus einer bestimmten Tiefe unter der Suspensionsoberfläche entnommen und die darin suspendierte Teilchenmenge durch Eindampfen und Wägen bestimmt.

In der entnommenen Probe sind die Anteile mit  $r < \frac{h}{c \cdot t}$  gemäß Formel (3) in ihrer ursprünglichen Konzentration enthalten; an Stelle von  $\frac{\Delta H}{H}$  in Formel (3) tritt  $\frac{W}{V_{tot}}$ , das Verhältnis des entnommenen Pipettenvolumens  $W$  zum Gesamtvolumen  $V_{tot}$  der Suspension. Durch Wiederholung der Probenahme zu verschiedenen Zeiten erhält man direkt die Summenlinie der Kornverteilung.

Für die vorliegenden Untersuchungen wurden die nachfolgend angeführten Fallhöhen, Korngrößenfraktionen und Fallzeiten verwendet. (Tab. C-2).

---

\* In der vorliegenden Arbeit ist die Suspension auf folgende Weise hergestellt worden: 10 g des bei 65 °C getrockneten M-KIS wurden mit H<sub>2</sub>O auf 1 l Flüssigkeit aufgefüllt und suspendiert. Die Suspension wurde mindestens 48 Stunden geschüttelt, um Aggregate aufzuteilen und isolierte Teilchen zu erhalten.

Tab. C-2 Verwendete Daten für Sedimentationsanalyse  
(Pipettmethode)

| Äquivalent-<br>radius r<br>( $\mu$ ) | Fallhöhe<br>(cm) | Fallzeit<br>(min) |
|--------------------------------------|------------------|-------------------|
| $> 31,7$                             | 25               | 1,76              |
| 10                                   | 25               | 12,5              |
| 3,1                                  | 10               | 49,75             |
| 1                                    | 5                | 250               |
| $\leq 0,317$                         | 4                | 2000              |

#### b. Ergebnisse und Diskussion

Die Ergebnisse der Sedimentationsanalysen für die homo-ionischen Kaolinite mit einwertigen bzw. zweiwertigen Kaionen in  $H_2O$  sind in Tab. C-3 zusammengestellt. Zum Vergleich sind auch die Werte des Ausgangskaolinitis (KIS) mit aufgeführt.

Die Ergebnisse zeigen deutlich, daß zwei verschiedene Gruppen von Meßwerten auftreten. Die Ergebnisse mit den einwertigen austauschfähigen Kationen sind einander sehr ähnlich; die Ergebnisse mit den zweiwertigen Kationen weichen davon stark ab, weisen aber untereinander wieder Ähnlichkeiten auf.

Mit den einwertigen Kationen findet sich ein erheblicher Anteil an Teilchen mit einem Äquivalentradius  $\leq 0,317 \mu$ . Er beträgt für den Na-Kaolin 9 %, für den K-Kaolin 8,2 %.

Tab. C-3 Korngrößenverteilung der Na-, K-, Ca- und Ba-Kaolinite (KIS)

| Kation           | Korngrößenverteilung in Gew.-% |                |                 |                |                |             |
|------------------|--------------------------------|----------------|-----------------|----------------|----------------|-------------|
|                  | Äquivalentradius ( $\mu$ )     |                |                 |                |                |             |
|                  | $\leq 0,317$                   | 0,317<br>- 1,0 | 1,0 -<br>- 3,17 | 3,17<br>- 10,0 | 10,0<br>- 31,7 | $\geq 31,7$ |
| Na <sup>+</sup>  | 9,0                            | 28,8           | 37,3            | 23,4           | 1,6            | 0,0         |
| K <sup>+</sup>   | 8,2                            | 29,5           | 39,3            | 22,8           | 0,2            | 0,0         |
| Ca <sup>2+</sup> | 2,2                            | 26,0           | 36,5            | 31,6           | 3,8            | 0,0         |
| Ba <sup>2+</sup> | 1,1                            | 21,9           | 31,3            | 32,8           | 12,9           | 0,0         |
| KIS*)            | 0,0                            | 53,4           | 36,9            | 26,8           | 0,9            | 0,0         |

\*) KIS mit natürlicher Kationenbelegung; Suspension statt in H<sub>2</sub>O in 0,01 n NH<sub>3</sub>-Lösung

Die Unterschiede liegen nahe an der experimentellen Fehlergrenze. Die gleiche Ähnlichkeit tritt auch bei den Fraktionen 0,317 - 1  $\mu$ , 1 - 3,17  $\mu$  und 3,17 - 10  $\mu$  auf. Auch hier sind die Unterschiede in der Regel kleiner als 1 %. Erst bei der größten Fraktion 10 - 31,7  $\mu$  liefert die Na-Verbindung einen etwas höheren Anteil. Dabei muß man berücksichtigen, daß gerade in diesem Korngrößenbereich natürlich ein einziges Krümchen, das nicht aufgeteilt ist, schon eine starke Verfälschung bringt.

Mit den zweiwertigen Gegenionen nimmt der Anteil an scheinbar feineren Teilchen (Teilchenradius  $\leq 0,317 \mu$ ) deutlich ab. Die entsprechenden Werte für den Ba- und Ca-Kaolin betragen nur noch 1,1 bzw. 2,2 %. Auch die Werte für die nächste Fraktion (0,317 - 1  $\mu$ ) sind wesentlich kleiner als bei den Kaolinen mit einwertigen austauschfähigen Kationen. Der Unterschied ist bei der

Ba-Probe besonders groß. Das Gleiche gilt wieder für die Fraktion von 1 - 3,17  $\mu$ . Erst in der Fraktion von 3,17 - 10  $\mu$  wird der Gewichtsanteil für  $\text{Ca}^{2+}$  und  $\text{Ba}^{2+}$  innerhalb der Fehlergrenze wieder ähnlich. Er ist insgesamt wesentlich größer als bei den Proben mit einwertigen Gegenionen. Besonders stark sind dann die Unterschiede in der Fraktion 10 - 31,7  $\mu$ , wo man für den Ca-Kaolinit 3,8 %, für den Ba-Kaolinit 12,9 % findet.

Im Großen und Ganzen entsprechen diese Ergebnisse den qualitativen Erwartungen. Bei der einfachen Anwendung der Stockes'schen Formel zur Bestimmung des Äquivalentradius der Teilchen macht man nämlich eine große grobe Vereinfachung. Man läßt die Wirkung der diffusen Iondoppelschicht (G. Gouy, 1910) unberücksichtigt. Die diffuse Ionendoppelschicht, die von austauschfähigen Ionen gebildet wird, wirkt aber bremsend auf die Sedimentation. Man spricht von einem elektroviskosen Effekt (J. J. Bickerman, 1935) erster Art.

Dieser elektroviskose Effekt kommt folgendermaßen zustande: Die austauschfähigen Kationen können sich beim Dispergieren im Wasser solvatisieren. Sie können sich mehr oder weniger weit von der festen Oberfläche entfernen und bilden die Gegenionen einer diffusen Doppelschicht. Gegenionen und negativ geladenes Kolloidteilchen sind innerhalb einer gewissen Grenze voneinander unabhängig beweglich. Auf beide wirkt die Schwerkraft m·g. Die Masse eines einzelnen Gegenions ist aber um viele Zehnerpotenzen kleiner als die Masse des Kolloidteilchens. Daher wirkt natürlich auch die Schwerkraft entsprechend schwächer, so daß bei der Sedimentation die negativ geladenen Kaolinitteilchen sehr viel rascher sinken müssen als die Gegenionen der Doppelschicht. Dies führt aber bereits in den Anfangsstadien der Reaktion zu einer Ladungstrennung. Die weitere rasche Sedimentation der größeren Teilchen

müßte zu einer immer größer werdenden Ladungstrennung führen. Die Ladungstrennung bewirkt aber eine elektrostatische Anziehung. Diese Wechselwirkung hat zur Folge, daß die diffuse Ionendoppelschichten um die Teilchen stark deformiert werden. Die Gegenionenwolke wird an der oberen Seite des Teilchens angereichert und die elektrostatische Wechselwirkung zwischen Gegenion und Teilchen wirkt wie ein Fallschirm bremsend auf die weitere Sedimentation.

Die Bremswirkung muß natürlich umso größer sein, je weiter ausgedehnt die diffuse Doppelschicht ist. Wie aus der Theorie der diffusen Doppelschicht bekannt ist, spielt für deren Ausdehnung unter sonst gleichen Bedingungen die Wertigkeit der Gegenionen eine entscheidende Rolle. Sie ist mit zweiwertigen Gegenionen wesentlich geringer als mit einwertigen Gegenionen. Deshalb muß mit zweiwertigen Gegenionen auch die Bremsung entsprechend geringer sein.

Das Absinken des Oberflächenpotentials mit zunehmender Entfernung von der Oberfläche läßt sich quantitativ berechnen. Dabei gibt man sinnvoll als Wert diejenige Entfernung von der Oberfläche an, bei der das Oberflächenpotential auf den Wert  $\frac{1}{e}$  abgefallen ist. Dieser Wert ist durch  $1/\kappa$  gegeben. Daher bedeutet

$$\kappa^2 = \frac{8 \ n \ e^2 \ v^2}{\epsilon \ k \ T}$$

$$\frac{1}{\kappa} = \text{Debye-Hückel-Länge}$$

$$e = \text{Elementarladung} (= 4,8 \times 10^{-10} \text{ [cm}^{3/2} \text{ g}^{1/2} \text{ sec}^{-1}]) \\ = 1,6 \times 10^{-19} \text{ [C]})$$

$$v = \text{Wertigkeit der Gegenionen}$$

$$\epsilon = \text{Dielektrizitätskonstante (80 für Wasser bei } 20^\circ \text{C)}$$

$$T = \text{absolute Temperatur (}^\circ \text{K)}$$

( $kT$  = thermische Energie eines Teilchens

$$= 0,4 \times 10^{-13} \text{ [erg/Teilchen]}$$

$$= 0,4 \times 10^{-20} \text{ [J/Teilchen]})$$

$n$  = Zahl der Gegenionen pro ml =  $6 \times 10^{20} \times C$ ,

wobei  $C$  = Konzentration der Elektrolyten [mol/l]

Setzt man hier 1-wertige Gegenionen ein, also  $v = 1$   
so erhält man

$$\kappa^2 = \frac{8 \cdot \pi \cdot 6 \cdot 10^{20} (4,8 \cdot 10^{-10})^2 \cdot 1^2}{80 \cdot 0,4 \cdot 10^{-13}} \left[ \frac{1}{\text{cm}^2} \right]$$

$$\text{oder } \kappa^2 \approx 1,086 \cdot 10^{15} \cdot C \left[ \frac{1}{\text{cm}^2} \right]$$

$$\text{d.h. } \kappa = 32,95 \cdot 10^6 \sqrt{C} \left[ \frac{1}{\text{cm}} \right]$$

für  $C = 10^{-5}$  mol/l

$$\kappa = 10^5 \left[ \frac{1}{\text{cm}} \right] ; \quad \frac{1}{\kappa} = 10^{-5} \text{ [cm]} = 1000 \text{ [Å]}$$

Für 2-wertige Gegenionen erhält man entsprechend

$$\kappa^2 = 1 \cdot 10^{15} \cdot C \cdot 2^2 = 4 \cdot 10^{15} \cdot 10^{-5} \left[ \frac{1}{\text{cm}^2} \right]$$

$$\kappa = 2 \cdot 10^5 \left[ \frac{1}{\text{cm}} \right] ; \quad \frac{1}{\kappa} = 0,5 \cdot 10^{-5} \text{ [cm]} = 500 \text{ [Å]}$$

Für  $C = 10^{-4}$  mol/l

$$v = 1; \quad \frac{1}{\kappa} = 316 \text{ [Å]}$$

$$v = 2; \quad \frac{1}{\kappa} = 158 \text{ [Å]}$$

Für  $C = 10^{-3}$  mol/l

$$v = 1; \quad \frac{1}{\kappa} = 100 \text{ [Å]}$$

$$v = 2; \quad \frac{1}{\kappa} = 50 \text{ [Å]}$$

Unter diesem Gesichtspunkt, daß nur der elektroviskose Effekt wirkt, sollten die Korngrößenverteilungskurven mit ein- und zweiwertigen Gegenionen lediglich parallel gegeneinander verschoben sein. Das scheinbare Maximum für die häufigste Teilchengröße sollte mit zweiwertigen Gegenionen bei etwas höheren Werten liegen.

Nimmt man jedoch die Ergebnisse über den Ionenaustausch mit hinzu, dann ist hier noch ein zusätzlicher Effekt zu erwarten, weil ja über die mehrwertigen Ionen jeweils zwei Teilchen zu einem doppelt so schweren Aggregat vernetzt sein können. Wir erwarten daher nicht nur eine einfache Parallelverschiebung, sondern eine stärkere Abweichung in den Verteilungskurven.

Würde man hier nur die Wertigkeit der Gegenionen und die durch sie bedingte unterschiedliche Ausdehnung der diffusen Doppelschicht berücksichtigen, dann sollten sich Kaolinite mit einwertigen Gegenionen einerseits und mit zweiwertigen Gegenionen andererseits unter sich gleichartig verhalten. Gerade mit  $\text{Ca}^{2+}$  und  $\text{Ba}^{2+}$  sind aber die Unterschiede relativ groß. Auch zwischen Na- und K-Kaolinit sind in der feinsten und in der größten Fraktion die Unterschiede am Rande der experimentellen Fehlergrenze. Hier könnte sich die unterschiedliche Hydratationsenthalpie der Gegenionen auswirken. Je kleiner diese ist, desto leichter werden die Gegenionen in die sogenannte Sternschicht (O. Stern, 1924) zurückgedrückt. Das wirksame Oberflächenpotential ist dann durch die Ladung am Rande der Sternschicht gegeben. Im vorliegenden Falle müßte das wirksame Oberflächenpotential mit  $\text{K}^+$  kleiner sein als mit der Na-Verbindung und bei den zweiwertigen Ionen mit den  $\text{Ba}^{2+}$ -Ionen wesentlich kleiner als mit  $\text{Ca}^{2+}$ -Ionen (Hydratationsenergien: - 93,2 kcal/Mol für  $\text{Na}^+$ , - 73,0 kcal/Mol für  $\text{K}^+$ , - 373,2 kcal/Mol für  $\text{Ca}^{2+}$ , - 304,2 kcal/Mol für  $\text{Ba}^{2+}$ ). Für die zweiwertigen Ionen müßte sich der Unterschied natürlich sehr viel stärker auswirken, was mit den Meßwerten sehr gut übereinstimmt.

Man könnte versuchen, den Einfluß der Vernetzung zweier Kriställchen über austauschfähige zweiwertige Kationen quantitativ zu berechnen. Dabei ergibt sich aber ein Problem, weil es sich um plättchenförmige Kristalle handelt. Zwischen den tatsächlichen Kristalldimensionen und den rechnerischen Äquivalentradien bestehen erhebliche Diskrepanzen; die Fallkurve eines Plättchens unterscheidet sich von der eines kugeligen Teilchens sehr stark. Wenn zwei Teilchen über gemeinsame austauschfähige Kationen miteinander verknüpft sind, kann die Anisometrie des Sekundärteilchens noch größer sein als die Anisometrie der isolierten Einzelkristalle. Die Differenz zwischen rechnerischem Äquivalentradius und tatsächlicher Kristallgröße wird noch größer. Dadurch wird die Umrechnung besonders problematisch. Berücksichtigt man diese Überlegungen, dann erkennt man, daß die experimentellen Unterschiede in den scheinbaren Korngrößenverteilungen mit ein- und zweiwertigen Kationen genau in der zu erwartenden Richtung liegen. Auch dem absoluten Betrag nach erscheinen die Verschiebungen sinnvoll zu sein.

Die Vernetzung zweier Kristalle über gemeinsame austauschfähige Kationen, insbesondere zwei- oder mehrwertige Kationen sollte günstiger werden, wenn man Ionen verwendet, in denen die beiden Ladungen voneinander getrennt sind. Der einfachste Fall hierfür ist das Ethylen-diammonium-Kation. Ein Triamin als Kation, wie etwa das Dipropylentriamin könnte hier noch wirksamer sein.

Wenn zwei Kristallplättchen über gemeinsame austauschfähige Kationen miteinander vernetzt werden, kann es nur dann zu einer günstigen Wechselwirkung kommen, wenn die gegenüberliegenden Flächen streng parallel sind. Wenn aber etwa ein Stufenwachstum vorliegt oder die Oberfläche gewölbt ist, sind die Verhältnisse nicht mehr ideal. Sie können wieder günstiger werden, wenn im mehrwertigen Kat-

ion die positiven Ladungen relativ weit voneinander getrennt sind. Aus diesem Grunde sollten mit den Di- und Triaminen besonders ausgeprägte Effekte auftreten.

### c. Einfluß von Diaminen und Triaminen

Um den Einfluß von Diaminen und Triaminen auf die Sedimentation zu untersuchen, werden folgende Amine ausgewählt:

1. Ethylen-diamin (EA)
2. N-N-Tetramethylethylen-diamin (TA)
3. Dipropylen-triamin (DTA)

Die in Klammern hinter den Namen der Amine aufgeführten, nicht allgemein üblichen Abkürzungen werden in der vorliegenden Arbeit wegen ihrer einfacheren Schreibbarkeit verwendet. Alle Amine waren vom Reinheitsgrad purum (Fa. Fluka).

Zur Herstellung der Proben wurden analog zum vorher beschriebenen Verfahren (S.202 ) 10 g des bei 65 °C getrockneten KIS mit einer wäßrigen Aminlösung der gewünschten Konzentration auf 1 l Gesamtvolumen suspendiert und wiederum mindestens 2 Tage lang geschüttelt. Der pH-Wert wurde für die einzelnen Meßserien konstant gehalten. Er wurde mit Hilfe von HCl auf den gewünschten Wert eingestellt.

Die gemessene Korngrößenverteilungen der M-KIS ( $M = Na^+$ ,  $K^+$ ,  $Ca^{2+}$ ,  $Ba^{2+}$ ) bei einer Konzentration von 1 mmol sind in Tab. C-4 zusammengestellt.

Der pH-Wert in dieser Meßserie wurde nicht mit HCl nachgestellt. Er lag zwischen 10 und 11. Dies bedeutet, daß der überwiegende Teil des Amins als freies Amin vorlag und nur ein kleiner Teil in Form von Ammoniumionen. In

Tab. C-4 Korngrößenverteilung der M-KIS ( $M = Na^+, K^+, Ca^{2+}, Ba^{2+}$ ) bei einer Konzentration von 1 mMol

| Kation<br>M =                | Korngrößenverteilung in Gew.-%<br>Äquivalentradius ( $\mu$ ) |                |               |                |                |             |
|------------------------------|--------------------------------------------------------------|----------------|---------------|----------------|----------------|-------------|
|                              | $\leq 0,317$                                                 | 0,317<br>- 1,0 | 1,0<br>- 3,17 | 3,17<br>- 10,0 | 10,0<br>- 31,7 | $\geq 31,7$ |
| 1. mit 1 mMol EA/10 g M-KIS  |                                                              |                |               |                |                |             |
| $Na^+$                       | 8,6                                                          | 23,6           | 44,0          | 16,6           | 7,3            | 0,0         |
| $K^+$                        | 8,9                                                          | 26,0           | 43,7          | 21,1           | 0,2            | 0,0         |
| $Ca^{2+}$                    | 4,4                                                          | 26,4           | 43,9          | 24,6           | 0,8            | 0,0         |
| $Ba^{2+}$                    | 4,6                                                          | 25,9           | 42,1          | 26,6           | 0,7            | 0,0         |
| 2. mit 1 mMol TA/10 g M-KIS  |                                                              |                |               |                |                |             |
| $Na^+$                       | 10,6                                                         | 28,5           | 37,2          | 23,3           | 0,4            | 0,0         |
| $K^+$                        | 10,6                                                         | 30,8           | 37,5          | 21,0           | 0,1            | 0,0         |
| $Ca^{2+}$                    | 8,7                                                          | 29,9           | 36,0          | 25,2           | 0,1            | 0,0         |
| $Ba^{2+}$                    | 7,2                                                          | 31,6           | 37,3          | 23,9           | 1,4            | 0,0         |
| 3. mit 1 mMol DTA/10 g M-KIS |                                                              |                |               |                |                |             |
| $Na^+$                       | 6,1                                                          | 15,6           | 54,3          | 22,9           | 1,4            | 0,0         |
| $K^+$                        | 5,2                                                          | 21,2           | 52,3          | 20,5           | 0,8            | 0,0         |
| $Ca^{2+}$                    | 0,2                                                          | 2,6            | 5,2           | 90,1           | 1,9            | 0,0         |
| $Ba^{2+}$                    | 0,9                                                          | 6,7            | 20,1          | 69,2           | 3,4            | 0,0         |

diesem Falle ist nicht mit einem nennenswerten Kationen-  
austausch der ursprünglich vorhandenen Kationen gegen  
Di- oder Triammoniumionen zu rechnen. Man muß vielmehr  
annehmen, daß das Amin im wesentlichen mit den  $Al^{3+}$ -  
Ionen am Rande der Octaederschichten und nicht mit den

Prismenflächen in Wechselwirkung tritt. Daß eine solche Wechselwirkung möglich ist, wurde von A. Weiss (1959; 1958) mit Hilfe des Unterschieds der Ammoniakadsorption aus wäßriger und alkoholischer Lösung gezeigt.

Ein Vergleich der Ergebnisse in Tab. C-3 und Tab. C-4 macht klar, daß der Ethylen-diamin-Zusatz bei Kaolinit mit einwertigen Kationen in den feinsten Fraktionen keinen nennenswerten Unterschied bringt. Allerdings findet man für die Na-Verbindung einen wesentlich größeren Gewichtsanteil zwischen 10 - 31,7  $\mu$  (Es ist allerdings fraglich, ob hier in diesem speziellen Fall nicht ein Meßfehler vorliegt). Für den K-Kaolin sind die Ergebnisse mit Ethylen-diamin nur wenig verschieden von denen ohne Ethylen-diamin. Bei Kaolinen mit zweiwertigen Kationen ( $\text{Ca}^{2+}$  und  $\text{Ba}^{2+}$ ) treten deutlichere Unterschiede auf. Die Ergebnisse werden in der Richtung verschoben, wie man sie mit einwertigen Kationen findet. Man kann dieses Ergebnis verstehen, wenn man annimmt, daß ein Teil der  $\text{Ca}^{2+}$ - oder  $\text{Ba}^{2+}$ -Ionen an den äußeren Oberflächen durch  $\text{H}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_3^+$ -Ionen ersetzt wird, so daß jetzt zum Teil einwertige Kationen auf der Oberfläche vorliegen. Diese einwertigen Ionen verhindern die Quervernetzung von zwei Teilchen; natürlich muß dadurch auch der Anteil von austauschfähigen Ionen in der Sternschicht vermindert sein.

Dieser Effekt ist zweifellos noch wesentlich stärker ausgeprägt, wenn ein N,N,N',N'-Tetramethyl-1,2-diaminoethan eingesetzt wird. Hier wird der scheinbare Anteil der feinsten Fraktion wesentlich vergrößert und der Anteil der gröberen Fraktionen vermindert. Besonders auffällig ist dies für die Kaolinite mit zweiwertigen Kationen.

Mit dem Triamin werden Unterschiede in entgegengesetzter Richtung beobachtet. Das Triamin scheint in allen Fällen mehr oder weniger wie ein einfaches zweiwertiges, eventu-

ell sogar wie ein dreiwertiges Kation zu wirken. Dadurch wird der scheinbare Korngrößenanteil der Fraktion  $\leq 0,317\mu$  Radius sowohl für den Na- und K-Kaolinit als auch für den Ca- und Ba-Kaolinit erniedrigt. Auffällig ist hier allerdings, daß der Anteil in den größten Fraktionen nicht nennenswert erhöht wird.

Bei der Berücksichtigung der Werte in der Tab. C-4 muß man sich allerdings vor Augen halten, daß die Einteilung in diese groben Korngrößenabstufungen willkürlich ist.

Um den Einfluß des Ionenaustausches mit diesen Diaminen und Triaminen stärker herauszuarbeiten, wurde in einer neuen Versuchsserie der pH-Wert nach der Aminzugabe auf 6 eingestellt. Bei pH = 6 sollten diese Amine überwiegend in kationischer Form vorliegen, der Kationenaustausch daher glatt vonstatten gehen. Die Meßergebnisse für einen pH-Wert 6 sind in den Tab. C-5 - C-7 zusammengestellt.

Die Werte in der Tab. C-5 entsprechen einem riesigen Überangebot an Diammonium- bzw. Triammoniumkationen. Das Verhältnis angebotene Menge an Di- bzw. Triammoniumionen zu Kationenaustauschkapazität des eingesetzten Kaolins liegt bei 200 : 1,7. Die Ergebnisse zeigen eindeutig, daß hier die Kaolinkristalle nicht mehr als unabhängige Kristalle dispergiert sind, sondern mehr oder weniger geflockt oder koaguliert sind. Die Art der ursprünglich vorhandenen austauschfähigen Kationen spielt keine Rolle mehr, was nicht verwunderlich ist bei dem großen Überangebot der organischen Ionen. Bei diesem Überangebot ist der Kationenaustausch gegen die organischen Ionen praktisch quantitativ.

Tab. C-5 Korngrößenverteilung der M-KIS ( $M = Na^+, K^+, Ca^{2+}, Ba^{2+}$ ) bei einer Konzentration von 1 mMol pH = 6 mit HCl eingestellt

| Kation<br>M =                | Korngrößenverteilung in Gew.-% |       |        |        |        |
|------------------------------|--------------------------------|-------|--------|--------|--------|
|                              | Äquivalentradius ( $\mu$ )     |       |        |        |        |
|                              | $\leq 0,317$                   | 0,317 | 1,0    | 3,17   | 10,0   |
|                              |                                | - 1,0 | - 3,17 | - 10,0 | - 31,7 |
| 1. mit 1 mMol EA/10 g M-KIS  |                                |       |        |        |        |
| $Na^+$                       | 1,2                            | 0,8   | 0,5    | 131,3  | -29,6  |
| $K^+$                        | 1,0                            | 0,6   | 0,3    | 112,5  | -10,2  |
| $Ca^{2+}$                    | 1,3                            | 0,5   | 0,4    | 112,7  | -13,0  |
| $Ba^{2+}$                    | 1,0                            | 0,7   | 0,3    | 110,4  | -11,7  |
| 2. mit 1 mMol TA/10 g M-KIS  |                                |       |        |        |        |
| $Na^+$                       | 0,7                            | 0,1   | 0,6    | 183,8  | -84,5  |
| $K^+$                        | 0,4                            | 0,1   | 0,8    | 142,2  | -43,2  |
| $Ca^{2+}$                    | 0,4                            | 0,1   | -0,2   | 145,1  | -45,3  |
| $Ba^{2+}$                    | 0,1                            | 0,1   | 0,2    | 146,6  | -47,1  |
| 3. mit 1 mMol DTA/10 g M-KIS |                                |       |        |        |        |
| $Na^+$                       | 1,8                            | 0,2   | 0,8    | 127,2  | -30,3  |
| $K^+$                        | 2,1                            | 0,1   | 0,6    | 161,6  | -63,9  |
| $Ca^{2+}$                    | 1,9                            | -0,2  | -0,3   | 163,4  | -64,8  |
| $Ba^{2+}$                    | 1,9                            | 0,2   | 0,5    | 157,2  | -59,7  |

Die Meßwerte erlauben eine Unterscheidung, ob aus den Einzelkristallen isolierte Flocken aus mehreren Kristallen werden, die sich als neue selbständige kinetische Einheiten verhalten, oder ob ein durch das ganze System

reichendes Gerüst von Kaolinitkristallen (Kartenhaus; U. Hofmann; 1957) entsteht. Die starke Anhäufung in einem ganz bestimmten Tiefenbereich der Sedimentation beweist, daß hier ein Gerüst vorliegt; d. h. daß ein Übergang zu einem thixotropen System erfolgt. Das ganze Gerüst kontrahiert sich; innerhalb des Gerüstes können die Einzelteilchen nicht mehr frei sedimentieren. Entsprechend dieser Gerüstbildung durch das ganze System hindurch findet man einen scheinbaren prozentualen Anteil der Fraktion zwischen  $3,17 - 10 \mu$ , der erheblich über 100 % liegt. Überraschend war der Anteil für die Korngrößenfraktion  $10 - 31,7 \mu$  negativ. Aus der ursprünglich gleichmäßigen Massenverteilung ist also hier eine Zone mit stark erhöhter Feststoffkonzentration im mittleren Tiefenbereich geworden. Bei der normalen Sedimentation nimmt nach einiger Zeit die Dichte nach unten hin zu. Bei Triamin ist diese Gerüstbildung noch auffälliger.

Die Meßwerte in der Tab. C-6 wurden unter Bedingungen gewonnen, bei denen das Verhältnis (angebotene austauschfähige Kationen : Kationenkapazität des eingesetzten Kaolins) nur noch  $20 : 1,7$  beträgt. Hier fällt auf, daß mit dem Triammoniumion noch eine deutliche durch das ganze System reichende Gerüstbildung erfolgt. Mit den Diammoniumionen tritt im wesentlichen eine freie Sedimentation auf. Nur bei den Proben, die ursprünglich  $Ba^{2+}$ -Ionen enthalten haben, kommt eine Gerüstbildung zustande. Ob dieser Unterschied zwischen dem Ba-Kaolinit und dem Ca-Kaolinit mit unterschiedlichen Bindungsfestigkeiten dieser Ionen an die Kaolinitoberfläche zusammenhängt, läßt sich nicht sicher aussagen. Wahrscheinlich ist dafür die schwächere Hydratationsenthalpie der  $Ba^{2+}$ -Ionen und damit ein besserer Ionenaustausch verantwortlich.

Tab. C-6 Korngrößenverteilung der M-KIS ( $M = Na^+, K^+, Ca^{2+}, Ba^{2+}$ ) bei einer Konzentration von 0,1 mMol.  
pH = 6 mit HCl eingestellt

| Kation<br>M =                  | Korngrößenverteilung in Gew.-%<br>Äquivalentradius ( $\mu$ ) |       |        |        |        |             |
|--------------------------------|--------------------------------------------------------------|-------|--------|--------|--------|-------------|
|                                | $\leq 0,317$                                                 | 0,317 | 1,0    | 3,17   | 10,0   | $\geq 31,7$ |
|                                |                                                              | - 1,0 | - 3,17 | - 10,0 | - 31,7 |             |
| 1. mit 0,1 mMol EA/10 g M-KIS  |                                                              |       |        |        |        |             |
| $Na^+$                         | 3,1                                                          | 24,7  | 24,0   | 17,6   | 30,8   | 0,0         |
| $K^+$                          | 3,0                                                          | 24,2  | 28,2   | 17,3   | 26,8   | 0,0         |
| $Ca^{2+}$                      | 2,3                                                          | 20,9  | 31,4   | 44,2   | 1,9    | 0,0         |
| $Ba^{2+}$                      | 0,6                                                          | 1,7   | 2,2    | 96,2   | -0,9   | 0,0         |
| 2. mit 0,1 mMol TA/10 g M-KIS  |                                                              |       |        |        |        |             |
| $Na^+$                         | 1,1                                                          | 8,7   | 9,8    | 79,1   | 4,5    | 0,0         |
| $K^+$                          | 5,2                                                          | 26,4  | 39,3   | 26,4   | 4,0    | 0,0         |
| $Ca^{2+}$                      | 0,8                                                          | 9,2   | 17,4   | 70,6   | 1,2    | 0,0         |
| $Ba^{2+}$                      | 0,4                                                          | 0,6   | 1,6    | 101,8  | -3,1   | 0,0         |
| 3. mit 0,1 mMol DTA/10 g M-KIS |                                                              |       |        |        |        |             |
| $Na^+$                         | 0,2                                                          | 0,1   | 0,7    | 109,5  | -8,2   | 0,0         |
| $K^+$                          | 0,3                                                          | -0,2  | 0,7    | 193,5  | -92,1  | 0,0         |
| $Ca^{2+}$                      | 0,5                                                          | -0,4  | 0,8    | 184,8  | -83,2  | 0,0         |
| $Ba^{2+}$                      | 0,5                                                          | -0,3  | 0,6    | 167,9  | -67,1  | 0,0         |

In der Tab. C-7 ist das Verhältnis (angebotene Menge an Di- bzw. Triammoniumionen : Kationenaustauschkapazität) noch kleiner; für die Diammoniumionen beträgt es 10 : 1,7, für die Triammoniumionen 6 : 1,7. In Gegenwart der Diammoniumionen tritt mit dem Na- und K-Kaolinit eine normale Sedimentation auf. Die organischen Kationen vermindern lediglich den Anteil an feinsten Fraktion. Der Effekt ist aber nicht sehr stark. Auch mit  $\text{Ca}^{2+}$ -Ionen ist kein besonderer Effekt zu erkennen. Mit dem Ba-Kaolinit dagegen tritt wieder eine Anomalie auf. In diesem Fall scheint aber kein zusammenhängendes Gerüst mehr zu entstehen, sondern eine normale Flockung mit einer Sedimentation von Flocken unterschiedlicher Größe.

In einer weiteren Versuchsreihe (Tab. C-8) wurde der Zusatz an Diaminen bzw. Triamin noch weiter erniedrigt; für die Diamine wurden Verhältnisse (angebotene Kationenmenge : Ba-Kaolinit) 3,3 : 1,7 gewählt, im Falle der Triammoniumionen 2 : 1,7, also nur ein sehr geringfügiger Überschuß. Bei diesem geringen Angebot erfolgte in allen Fällen eine normale Sedimentation ohne Ausbildung einer klaren Grenzschicht gegenüber der überstehenden Lösung. Der Einfluß der organischen Kationen ist aber noch sehr stark, was man an dem hohen Gewichtsanteil in der Fraktion 10 - 31,7  $\mu$  erkennt. Hier macht sich also offensichtlich nur eine stärkere, vernetzende Wirkung der mehrwertigen Ionen bemerkbar, die zu größeren Aggregaten führt, ohne daß eine ausgeprägte Flockung (oder Gerüstbildung) erfolgt.

Die Diamine und Triamine könnten, wie die vorstehenden Ausführungen zeigen, als austauschfähige Kationen gebunden werden; sie könnten allerdings auch an Stelle von Wassermolekülen infolge ihres Lewis-Basen-Charakters die austauschfähigen Kationen solvatisieren und sie könnten andererseits auch Wassermoleküle am Rande der Oktaeder-

Tab. C-7 Korngrößenverteilung der M-KIS (M = Na<sup>+</sup>, K<sup>+</sup>, Ca<sup>2+</sup>, Ba<sup>2+</sup>) bei einer Konzentration von 0,05 mMol für EA und TA, 0,02 mMol für DTA. pH = 6 mit HCl eingestellt.

| Kation<br>M =                   | Korngrößenverteilung in Gew.-%<br>Äquivalententradius (μ) |                |               |                |                |        |
|---------------------------------|-----------------------------------------------------------|----------------|---------------|----------------|----------------|--------|
|                                 | ≤ 0,317                                                   | 0,317<br>- 1,0 | 1,0<br>- 3,17 | 3,17<br>- 10,0 | 10,0<br>- 31,7 | ≥ 31,7 |
| 1. mit 0,05 mMol EA/10 g M-KIS  |                                                           |                |               |                |                |        |
| Na <sup>+</sup>                 | 7,5                                                       | 28,9           | 33,7          | 23,4           | 6,3            | 0,0    |
| K <sup>+</sup>                  | 4,2                                                       | 31,1           | 34,9          | 23,2           | 6,4            | 0,0    |
| Ca <sup>2+</sup>                | 2,4                                                       | 28,6           | 34,7          | 32,1           | 2,0            | 0,0    |
| Ba <sup>2+</sup>                | 0,1                                                       | 5,0            | 6,2           | 79,6           | 9,1            | 0,0    |
| 2. mit 0,05 mMol TA/10 g M-KIS  |                                                           |                |               |                |                |        |
| Na <sup>+</sup>                 | 5,8                                                       | 31,3           | 35,8          | 25,5           | 1,5            | 0,0    |
| K <sup>+</sup>                  | 4,9                                                       | 30,3           | 37,6          | 25,6           | 2,5            | 0,0    |
| Ca <sup>2+</sup>                | 3,6                                                       | 27,3           | 40,2          | 26,9           | 1,9            | 0,0    |
| Ba <sup>2+</sup>                | 0,2                                                       | 2,6            | 3,4           | 91,3           | 3,3            | 0,0    |
| 3. mit 0,02 mMol DTA/10 g M-KIS |                                                           |                |               |                |                |        |
| Na <sup>+</sup>                 | 4,9                                                       | 33,2           | 35,9          | 25,0           | 0,9            | 0,0    |
| K <sup>+</sup>                  | 3,9                                                       | 32,0           | 36,7          | 26,6           | 0,8            | 0,0    |
| Ca <sup>2+</sup>                | 1,5                                                       | 25,4           | 36,5          | 32,9           | 3,5            | 0,0    |
| Ba <sup>2+</sup>                | 0,3                                                       | 1,1            | 2,3           | 96,4           | 0,0            | 0,0    |

schichten aus der Koordinationsphäre von Al<sup>3+</sup> verdrängen. Nur im letzteren Falle wäre auch ein Einfluß dieser Verbindungen auf das durch Wechselwirkungen von Basisflächen mit Prismenflächen bedingte Verhalten von Kaolinit suspensionen möglich.

Tab. C-8 Korngrößenverteilung des Ba-KIS bei einer Konzentration von 0,0167 mMol für EA und für TA, 0,0067 mMol für DTA. pH = 6 mit HCl eingestellt.

| Korngrößenverteilung in Gewichts-%<br>Äquivalentradius ( $\mu$ ) |                |               |                |                |             |
|------------------------------------------------------------------|----------------|---------------|----------------|----------------|-------------|
| $\leq 0,317$                                                     | 0,317<br>- 1,0 | 1,0<br>- 3,17 | 3,17<br>- 10,0 | 10,0<br>- 31,7 | $\geq 31,7$ |
| 1. mit 0,0167 mMol EA/10 g M-KIS                                 |                |               |                |                |             |
| 1,0                                                              | 25,6           | 26,2          | 21,3           | 25,7           | 0,0         |
| 2. mit 0,0167 mMol TA/10 g M-KIS                                 |                |               |                |                |             |
| 0,9                                                              | 26,6           | 27,7          | 20,9           | 23,8           | 0,0         |
| 3. mit 0,0067 mMol DTA/10 g M-KIS                                |                |               |                |                |             |
| 0,6                                                              | 23,5           | 24,3          | 18,1           | 33,3           | 0,0         |

Eine sichere Unterscheidung der verschiedenen Wechselwirkungen konnte nicht getroffen werden. Es konnte lediglich nachgewiesen werden, daß der Kationenaustausch bei pH-Werten unter 7 eine entscheidende Rolle spielt.

Mit polyfunktionellen mehrwertigen Anionen sollten nur Wechselwirkungen mit Prismenflächen beeinflusst werden. Um derartige Effekte herauszuarbeiten, wurden in der nächsten Versuchsserie Anionen des Ethylenglykol-di-phosphorsäureesters eingesetzt.

d. Einfluß von Anionen des Ethylenglykol-(1,2)-diphosphorsäure-esters

Der für die Untersuchung verwendete Ethylenglykolester war ein Zwischenprodukt, das von der Fa. Knappsack zur Verfügung gestellt wurde. Die Glykolphosphorsäure  $(\text{HO})_2\text{OP}-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-\text{PO}(\text{OH})_2$  wurde durch Titration mit NaOH charakterisiert. Die zwei Dissoziationsstufen traten bei folgenden pH-Werten auf.

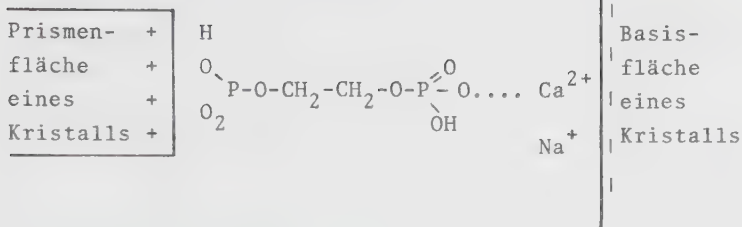
1. Stufe: pH = 4,6

2. Stufe: pH = 9,8

Der absolute Verbrauch an NaOH spricht dafür, daß die Verbindung ca. 98 %ig ist.

Vor der Korngrößenbestimmung wurde der pH-Wert von jeweils 1 l wässriger Suspension von 10 g M-Kaolinit ( $\text{M} = \text{Na}^+, \text{K}^+, \text{Ca}^{2+}, \text{Ba}^{2+}$ ) und 0,4 mMol Phosphorsäureethylenglykolester mit 0,1 n NaOH auf 4,6 bzw. 9,8 eingestellt. Anschließend wurde die Sedimentationsanalyse durchgeführt. Die gemessenen Korngrößenverteilungen sind in Tab. C-9 aufgeführt.

Bei beiden pH-Werten ist die Korngrößenverteilung zu scheinbar kleineren Teilchen ( $\leq 0,317 \mu$ ) hin verschoben. In der Fraktion  $\leq 0,317 \mu$  ist der Unterschied mit ein- bzw. zweiwertigen austauschfähigen Kationen bei pH = 4,6 ausgeprägter als bei pH = 9,8. Die Abnahme des Unterschiedes mit pH-Erhöhung könnte durch einen Austausch der zweiwertigen Ionen gegen  $\text{Na}^+$ -Ionen, die in der Lösung vorhanden sind, verursacht werden. Wenn die Dihydrogenanionen eingesetzt werden, ist die Konzentration der  $\text{Na}^+$ -Ionen relativ klein. Ein Ionenaustausch gegen die zweiwertigen sollte nur im geringen Ausmaße erfolgen. Damit besteht die Möglichkeit, daß die Teilchen vernetzen nach dem Schema:



d. h. hier könnten Prismenflächen-Basisflächen-, also Flächen-Kanten-Wechselwirkungen noch möglich sein; dadurch könnten formal größere Teilchen vorgetäuscht werden.

Tab. C-9 Korngrößenverteilung der M-KIS (M = Na<sup>+</sup>, K<sup>+</sup>, Ca<sup>2+</sup>, Ba<sup>2+</sup>) in der Phosphorsäureethylenglykolester-Lösung von 0,4 mMol/10 g KIS

| Kation<br>M =                    | Korngrößenverteilung in Gew.-% |       |        |        |        |        |
|----------------------------------|--------------------------------|-------|--------|--------|--------|--------|
|                                  | Äquivalentradius (μ)           |       |        |        |        |        |
|                                  | ≤ 0,317                        | 0,317 | 1,0    | 3,17   | 10,0   | ≥ 31,7 |
|                                  |                                | - 1,0 | - 3,17 | - 10,0 | - 31,7 |        |
| 1. mit NaOH pH = 4,6 eingestellt |                                |       |        |        |        |        |
| Na <sup>+</sup>                  | 14,5                           | 24,9  | 35,8   | 23,9   | 0,8    | 0,0    |
| K <sup>+</sup>                   | 13,5                           | 25,5  | 36,6   | 24,4   | 0,1    | 0,0    |
| Ca <sup>2+</sup>                 | 7,1                            | 29,2  | 37,2   | 25,6   | 0,9    | 0,0    |
| Ba <sup>2+</sup>                 | 8,6                            | 30,1  | 36,8   | 24,2   | 1,2    | 0,0    |
| 2. mit NaOH pH = 9,8 eingestellt |                                |       |        |        |        |        |
| Na <sup>+</sup>                  | 16,2                           | 24,9  | 35,3   | 23,2   | 0,3    | 0,0    |
| K <sup>+</sup>                   | 16,4                           | 24,3  | 35,8   | 22,5   | 1,2    | 0,0    |
| Ca <sup>2+</sup>                 | 12,8                           | 26,5  | 35,2   | 24,5   | 1,1    | 0,0    |
| Ba <sup>2+</sup>                 | 12,2                           | 26,8  | 35,5   | 24,9   | 0,6    | 0,0    |

Wird an Stelle des Dihydrogenanions das vierfach negativ geladene Anion (pH 9,8) eingesetzt, wird selbstverständlich auch die  $\text{Na}^+$ -Konzentration sehr stark erhöht. Durch den großen Überschuß an  $\text{Na}^+$ -Ionen können die zweiwertigen Kationen auf der Teilchenoberfläche weitgehend gegen  $\text{Na}^+$ -Ionen ausgetauscht werden; gleichzeitig werden die Prismenflächen umgeladen, also negativ mit Kationen in der diffusen Doppelschicht. Dies führt dazu, daß sich auch die  $\text{M}^{2+}$ -Proben weitgehend wie unbehandelte Proben mit einwertigen Gegenionen verhalten.

Es fällt aber auf, daß mit diesen vierfach negativ geladenen Anionen auch bei den Proben mit einwertigen austauschfähigen Kationen der Anteil der Fraktion  $\leq 0,317 \mu$  noch einmal um ca. 15 % ansteigt. Man kann daraus folgern, daß in dem Falle der vorhergehenden Versuchsserie mit dem Dihydrogenanion, auch mit einwertigen Kationen noch eine Kanten-Flächen-Wechselwirkung möglich ist. Dieser Schluß ist allerdings nicht zwingend.

Durch die vollständige Umladung der Prismenflächen wird natürlich das Sedimentationsverhalten insgesamt verändert. Außerdem muß der elektroviskose Effekt (d. h. die Bremswirkung der diffusen Ionendoppelschicht) bei der Adsorption solcher Ionen natürlich stark zunehmen, weil diese hoch geladenen Anionen überschüssige negative Ladungen an die Prismenflächen bringen.

Um diese Annahme zu prüfen, ob bei den Experimenten mit den 4-fach negativ geladenen Anionen  $^{2-}\text{O}_3\text{POCH}_2\text{CH}_2\text{OPO}_3^{2-}$  der Kationenaustausch  $\text{M}^{2+}$  gegen  $\text{Na}^+$  eine entscheidende Rolle spielt, sollte in einer weiteren Versuchsreihe der pH nicht mit NaOH, sondern mit den gleichionigen Laugen, also mit  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  beim Ca-Kaolinit und mit  $\text{Ba}(\text{OH})_2$  beim Ba-Kaolinit eingestellt werden.

Praktisch könnte allerdings nur bei pH = 4,6, jedoch nicht bei pH = 9,8 gearbeitet werden, da bei dem höheren pH-Wert der Phosphorsäureethylenglykolester unlösliche  $M^{2+}$ -Salze bildete. Die Meßergebnisse für pH = 4,6 sind in Tab. C-10 zusammengestellt.

Tab. C-10 Korngrößenverteilung des Ca- und Ba-KIS in 0,4 mMol Phosphorsäureethylenglykolester-Lösung, die mit gleichionigen Laugen auf den pH = 4,6 eingestellt worden war

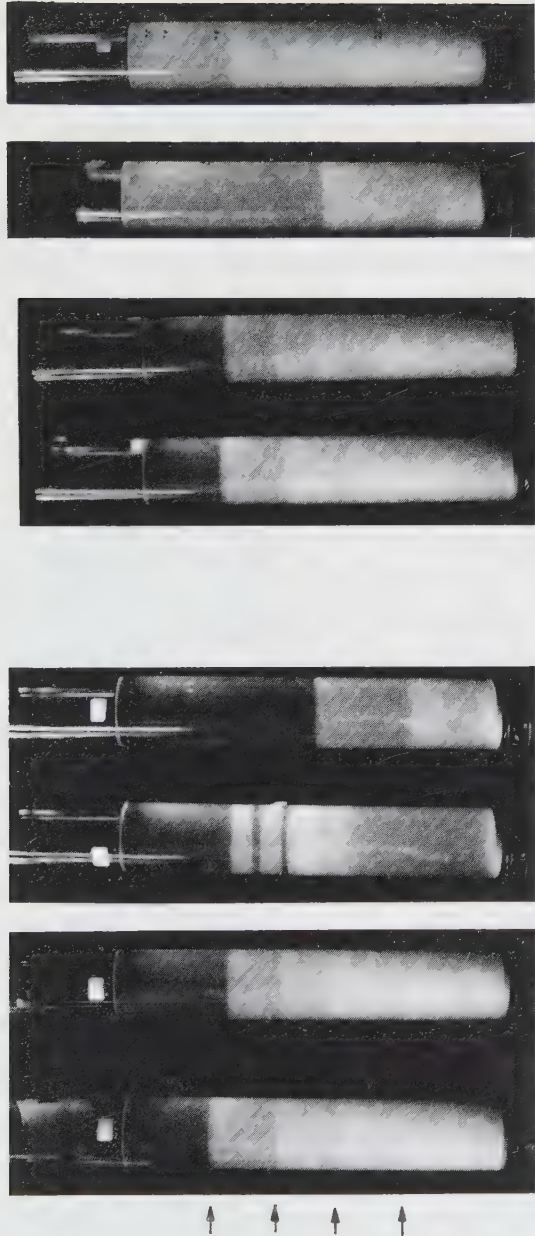
| Kation<br>M =                               | Korngrößenverteilung in Gew.-% |       |        |        |        |             |
|---------------------------------------------|--------------------------------|-------|--------|--------|--------|-------------|
|                                             | Äquivalentradius ( $\mu$ )     |       |        |        |        |             |
|                                             | $\leq 0,317$                   | 0,317 | 1,0    | 3,17   | 10     | $\geq 31,7$ |
|                                             |                                | - 1,0 | - 3,17 | - 10,0 | - 31,7 |             |
| 1. mit $\text{Ca(OH)}_2$ den pH eingestellt |                                |       |        |        |        |             |
| $\text{Ca}^{2+}$                            | 5,8                            | 29,3  | 38,7   | 25,1   | 1,0    | 0,0         |
| 2. mit $\text{Ba(OH)}_2$ den pH eingestellt |                                |       |        |        |        |             |
| $\text{Ba}^{2+}$                            | 5,0                            | 29,4  | 39,4   | 24,7   | 1,3    | 0,0         |

Man erkennt aus den Werten, daß der Anteil an Teilchen mit einem scheinbaren Radius  $\leq 0,317 \mu$  deutlich ansteigt; er wird gegenüber dem unbehandelten Ausgangskaolin um den Faktor 125 - 145 erhöht. Man erreicht allerdings nicht mehr die hohen Anteile, die man mit den Natriumsalzen dieser Phosphorsäureester erhält. Damit scheint aber trotzdem ein Nachweis dafür erbracht zu sein, daß der Kationenaustausch bereits bei einem pH-Wert von 4,6 einen Einfluß hat.

Die Ergebnisse mit den hoch geladenen Phosphorsäureesteranionen müssen allerdings sehr vorsichtig beurteilt werden. Ergebnisse einer Sedimentationsanalyse sind nur dann zuverlässig, wenn wirklich eine Stokes'sche Sedimentation erfolgt und keinerlei Gerüstbildung im System auftritt. Bei der Verwendung der mehrwertigen Phosphorsäureesteranionen ist aber mit dem Auftreten solcher Gerüste zu rechnen. Läßt man die Proben nämlich längere Zeit stehen, dann bilden sich mehrere scharfe Grenzschichten aus, innerhalb derer die Suspensionen annähernd gleiche Trübung aufweisen. Der Effekt ist besonders deutlich ausgeprägt, wenn die 4-fach negativ geladenen Anionen eingesetzt werden. Offensichtlich tritt hier im System eine Art

" Präflockung " auf. In der Abb. C - 3 sind diese Ergebnisse dargestellt. Im linken Teil der Abbildung erkennt man die Proben, bei denen der pH-Wert auf 4,6 eingestellt war. Sowohl bei Kaolin mit austauschfähigen  $\text{Na}^+$  - als auch  $\text{K}^+$  -Ionen kann man bis zu vier scharfe Grenzflächen zwischen unterschiedlich konzentrierten Suspensionen erkennen. Um diese Grenzflächen deutlich hervorzuheben, sind am Rande der Abbildungen für die Na-Probe Pfeile angegeben. Das Verhältnis der einzelnen Zonen zueinander ist für Na- und K-Kaolinit unterschiedlich. Für Ca- und Ba-Kaolinit sind nur zwei scharfe Abgrenzungen sicher zu erkennen.

Mit den vierwertigen Anionen bei  $\text{pH} = 9,8$  liegen die Verhältnisse ähnlich. Hier kann man vor allem beim K-Kaolinit vier scharfe Zonen erkennen. Beim Na-Kaolinit sind nur mehr drei Zonen deutlich erkennbar. Bei Ca-Kaolinit findet man nur mehr eine einzige Zone, während beim Ba-Kaolinit dann wieder zwei Zonen angedeutet sind. Die Aufnahmen der Abb. C-3 wurden nach zwei Wochen Standzeit aufgenommen.



Na-KIS

K-KIS

Ca-KIS

Ba-KIS

pH = 4,6 eingestellt

Na-KIS

K-KIS

Ca-KIS

Ba-KIS

pH = 9,8 eingestellt

Abb. C-3 Präflockung in Suspension der M - KIS in 0,4 m Mol Phosphorsäureethylenglykol-  
ester-Lösung

Eine exakte kolloidchemische Deutung dieser Ergebnisse ist nicht einfach. Die einfachste Annahme wäre die, daß ein Teil der Teilchen flockt, die größeren Flocken dann sedimentieren und ein Gerüst ausbilden. Die darüberliegende Suspension sedimentiert zunächst noch gleichmäßig weiter, dann erfolgt wieder ein Koagulationsprozess, diesmal aber etwas langsamer. Dadurch entsteht ein neues Gerüst durch das ganze System, usw. ... . Diese Prozesse müssen sich entsprechend der Zahl der unterschiedlich konzentrierten Bereiche zum Teil viermal wiederholt haben.

Ursache für die "Präfflockung" könnte die unterschiedliche Oberflächenladung auf den Basis- und Prismenflächen sein. Durch die zwei- bzw. vierwertigen Anionen werden die positiv geladenen Prismenflächen zwar negativ umgeladen, so daß sie vom Vorzeichen her die gleiche Ladung wie die Basisflächen tragen. Die Ladungsdichte sollte aber unterschiedlich sein. Die DLVO-Theorie (Derjaguin u. Landau, 1941; Verwey u. Overbeek, 1948) ergibt, daß die elektrostatische Wechselwirkung zwischen zwei gleichartig, aber unterschiedlich hoch geladenen Flächen sehr stark abnimmt und bei größeren Unterschieden in der Ladungsdichte sogar zu einer Anziehung führt. Solche Effekte könnten die Ursache für die Zonenbildung bei dieser Sedimentation sein.

#### 4. . Ausblick auf die Übertragung der Ergebnisse von Kaolinit auf Montmorillonit

Die Wechselwirkung der Teilchen untereinander, wie sie aus den Sedimentationsuntersuchungen eindeutig festgestellt werden konnte, sollte auch mit der Hilfe rheologischer Messungen herausgearbeitet werden.

Um die Technik der rheologischen Messungen von Tonsuspensionen genauer kennen zu lernen, wurde für die erste Versuchsreihe Na-Montmorillonit gemessen. Es hat sich dabei gezeigt, daß solche Messungen nur dann sinnvoll sind, wenn ein Viskosimeter zur Verfügung steht, das absolut gegen  $\text{CO}_2$  abgeschlossen werden kann. In den wäßrigen Suspensionen löst sich nämlich allmählich  $\text{CO}_2$  aus der Luft. Dadurch wird der pH-Wert erniedrigt. Es erfolgt ein Kationenaustausch gegen die gebildeten  $\text{H}^+$ -Ionen und das System wird verändert. Es ist deshalb in solchen Fällen nicht möglich, die Versuchswerte zu reproduzieren.

Wie stark dieser Einfluß beim Na-Montmorillonit ist, konnte durch Einleiten von  $\text{CO}_2$  in eine Suspension von Na-Montmorillonit besonders deutlich gezeigt werden. Im Rahmen der vorliegenden Arbeit konnte leider kein Viskosimeter aufgebaut werden, in dem der Einfluß des  $\text{CO}_2$  völlig auszuschließen war. In der Literatur ist dieser Effekt bei Suspensionen von Tonmineralien bisher nie beachtet worden. Es ist daher sicher, daß eine Reihe von Ergebnissen revidiert werden müssen. Im Rahmen der vorliegenden Arbeit konnte dieses Programm aber nicht durchgeführt werden.

## D.. Reaktion von Montmorillonit mit Cysteamin

### Problemstellung

Im Zusammenhang mit Fragen nach der Entstehung des Lebens spielen Tonminerale eine besondere Rolle. Sie sind einerseits in der Lage, abiotisch entstandene organische Substanzen durch Einlagerung in den Zwischenschichtraum und durch Adsorption an den äußeren Oberflächen stark anzureichern und damit günstigere Bedingungen zu schaffen für eine zufällige Lebensentstehung. Auf der anderen Seite stellt der Montmorillonit selbst ein anorganisches Modellsystem (A. Weiß, 1970) dar, das replikationsfähig ist und selbst eine Art Evolution eingehen kann. Die Evolution besteht hier in der Entwicklung vielseitiger katalytischer Eigenschaften unter einem Selektionsdruck, der durch die zufällige Zusammensetzung der Umgebung gegeben ist.

Im Zusammenhang mit solchen Überlegungen über eine mögliche Rolle der Tonminerale bei der Entstehung des Lebens spielt die Frage nach den ältesten biologischen Enzymsystemen eine Rolle. Selbstverständlich sind alle biologischen Enzyme auf Proteinbasis aufgebaut. Die Prothetische Gruppe eines der entwicklungsgeschichtlich ältesten Enzymsysteme, der "Ferredoxine" (Jensen et al, 1973; Tsibris u. Woody, 1970; Malkin u. Rabinowitz, 1967; Kimura, 1968; Hall u. Evans, 1969; Hall et. a. 1977) besteht aus einem Fe-S-Komplex. Der Schwefel rührt zum Teil von den SH-Gruppen von Cystein her. Der Einbau des Cysteins in Peptidketten mit einer definierten Helixstruktur schafft ganz definierte sterische Bedingungen für den S-Fe-S-Bindungsabstand.

Wie bereits erwähnt, gehören Ferredoxine mit zu den entwicklungsgeschichtlich ältesten Enzymsystemen, die für alle Lebewesen charakteristisch sind, angefangen von den primitivsten Einzellern bis herauf zum Menschen. Das Grundprinzip des Enzymaufbaus ist in allen Fällen dasselbe: Fe ist oktaedrisch von S umgeben. Der wesentliche Unterschied in verschieden hoch entwickelten Lebewesen liegt darin, daß in den primitiveren Formen zwei S-Atome von peptidgebundenem Cystein und vier anorganische S-Atome vorliegen. In den höheren Lebewesen dagegen stammen vier S-Atome von peptidgebundenem Cystein und zwei sind anorganische S-Atome.

Mit diesen Ferredoxinen kann ein sehr weiter Bereich im Redoxpotential überstrichen werden (Lehringer). Die Lage im Redoxpotential wird wesentlich durch die Fe-S-Bindungslängen bestimmt; diese werden ihrerseits im natürlichen Enzym wieder durch die Tertiärstruktur der Peptide bzw. Proteine vorgegeben. Dadurch, daß Cysteinreste in die Peptidhelices starr eingebaut sind, wird die Annäherung S-Fe durch den speziellen Bau des Proteins festgelegt.

Wenn man die Bedeutung von Tonmineralen im Zusammenhang mit der Entstehung des Lebens diskutiert, erscheint die Frage interessant, ob im Schichtzwischenraum dieser Silicate ferredoxinähnliche Redoxkatalysatoren aufgebaut werden können. Ein einfaches Prinzip hierfür könnte folgende Reaktionsschritte umfassen:

1) Einlagerung von Cystein in Montmorillonit.

Das Cystein sollte dabei als Kation im Rahmen einer Kationenaustauschreaktion gebunden werden. Da im Schichtzwischenraum der kleinstmögliche Abstand zwischen den in der Schicht fixierten negativen Ladung und der positiven Ladung des Cysteammoniumions angestrebt wird, werden die SH-Gruppen entsprechend der Ladungsdichte des Montmorillonits in bestimmten Abständen festgelegt.

- 2) Im zweiten Reaktionsschritt sollten dann Protonen der Cystein-SH-Gruppen durch Fe-Ionen oder andere Schwermetallionen ausgetauscht werden. Bei einer geeigneten Ladungsdichte des Montmorillonits müßten auf diese Weise Fe-S-Abstände entstehen, welche den Abständen in den Ferredoxinen entsprechen. In einem solchen Modell würden die negativ geladenen Montmorillonitschichten an Stelle der Polypeptidketten treten und dafür sorgen, daß die SH-Gruppen benachbarter Cysteinmoleküle definierte Abstände einnehmen.

Bei der Verwendung von Montmorillonit und Cystein als Modellsysteme können sich allerdings besondere Schwierigkeiten ergeben wegen der unterschiedlichen Bindungsmöglichkeiten von Cystein an Montmorillonit. Cystein kann nämlich einerseits als Neutramolekül, andererseits auch als Kation gebunden werden. Die Verhältnisse werden einfach, wenn man im Modellsystem an Stelle des Cysteins die decarboxylierte Aminosäure, also das Cysteamin ( $\text{SHCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$ ) verwendet. Dieses wird bei pH-Werten kleiner als 6 ausschließlich als Ammoniumion gebunden. Es ist damit lokalisiert, denn die positive Ladung des Ammoniumions muß in der Nähe einer negativen Ladung in der Silicatschicht liegen.

Das hier angeschnittene Problem ist in seiner Zielsetzung sehr weit gespannt. Es war von vorneherein klar, daß im Rahmen der vorliegenden Arbeit keine erschöpfende Behandlung dieser Thematik möglich war. Daher wurde die Aufgabenstellung auf zwei Themenkreise begrenzt.

- 1) Ermittlung der Kationenaustauschisotherme
- 2) Reaktion des Cysteammonium-Montmorillonits mit Übergangsmetallkationen

Um bei diesen Versuchen die Packungsdichte der Cysteammoniumionen variieren zu können, - diese Variation ist wichtig, wenn man den Übergangsmetall-Schwefel-Abstand variieren möchte - wurden auch partiell mit Cysteammo-

niumpionen belegte Montmorillonite mit Übergangsmetallionen behandelt und die Komplexbildung mit diesen Metallionen untersucht. In allen Fällen sollten die Präparate durch analytische Daten und röntgenographisch charakterisiert werden.

## 1. Ermittlung der Kationenaustauschisotherme

Zur Ermittlung der Austauschisotherme wurde ein natürlicher Na-Montmorillonit (Wyoming) verwendet. Seine Ausgangsdaten sind in Tab. D-1 aufgeführt.

Tab. D-1 Ausgangsdaten des natürlichen Na-Montmorillonits (Wyoming)

$x+y$  : Mittelwert  $0,33/\text{Si}_4\text{O}_{10}$ -Einheit

F : 56 - 90 Å<sup>2</sup>/e

CEC : 87 mVal/100 g

Bei der Ermittlung der Eintauschisothermen stößt man auf zwei Schwierigkeiten:

- a) Schwermetall-Verunreinigungen des natürlichen Montmorillonits könnten mit SH-Gruppen reagieren und so ein größeres Bindungsvermögen vortäuschen.
- b) Durch Oxidation der SH-Bindung durch Luftsauerstoff könnten schwerlösliche Disulfide entstehen. Auch in diesem Falle würde bei der Analyse der Gleichgewichtslösung ein höherer Eintauschgrad vorgetäuscht als tatsächlich vorliegt.

Um Störungen der späteren Untersuchungen zu vermeiden, wurde daher der Montmorillonit mit Hilfe der Na-Dithionit-Citrat-Methode von Mehra, Jackson (1960) enteisen. Die Eisenextraktion nach dieser Methode wird in einer mit  $\text{NaHCO}_3$  auf pH 7,3 gepufferten Lösung durchgeführt. Das  $\text{Fe}^{3+}$  des  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  wird zu  $\text{Fe}^{2+}$  reduziert (Graufärbung der Suspension), durch Citrat komplexiert, in Lösung ge-

bracht und ausgewaschen. Anschließend kurze Behandlung mit verdünnter Salzsäure dient zur Auflösung von eventuell gebildeten FeS. Es wurde mit den von Mehra/Jackson angegebenen Lösungen und Reagenzien (Fa. Merck, p.A.) gearbeitet:

Citratpuffer: 115,2 g Na-Citrat, 8,4 g  $\text{NaHCO}_3$ , 70 g NaCl in 1 l Wasser lösen und mit Zitronensäure oder NaOH auf pH 7,3 einstellen;

HCl-Lösung : 0,05 N HCl-Lösung + 1 N NaCl-Lösung im Verhältnis 1 : 1;

$\text{H}_2\text{O}_2$ -Lösung : 125 ml 30 %  $\text{H}_2\text{O}_2$  + 375 ml 0,5 N Na-Acetat-Lösung;

10 g des gemahlenen, lufttrockenen Rohtons, in 100 ml Wasser suspendiert, wurden mit 125 ml Citratpuffer auf 75 °C erhitzt. Nach Zugabe von 2 g Na-Dithionit und nach 15 min. Rühren bei 70 °C wurde zentrifugiert und der Bodensatz zweimal mit 100 ml HCl-Lösung gewaschen. Diese Behandlung wurde wiederholt. Danach wurde in 500 ml  $\text{H}_2\text{O}_2$ -Lösung suspendiert, eine halbe Stunde auf 70 °C erhitzt und anschließend zweimal mit 100 ml 0,5 N NaCl-Lösung gewaschen. Der Montmorillonit wurde während der Dithionit-Behandlung grau. Nach mehrmaligem Waschen mit NaCl-Lösung nahm er wieder seine ursprüngliche hellgrüne Färbung an. Anschließend wurde zum vollständigen Na-Eintausch der Montmorillonit fünfmal einen Tag in 100 ml 1 N NaCl gerührt, zentrifugiert und erneut in 100 ml 1 N NaCl-Lösung aufgeschlämmt. Nach dreimaligem Waschen mit entionisiertem Wasser bleibt der Ton bereits im Überstand der Zentrifugenbecher peptisiert. In diesem Zustand wurde abgebrochen und die Probe gefriergetrocknet.

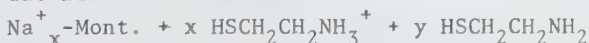
Um die Kationenaustauschisotherme von Montmorillonit mit Cysteammonium zu ermitteln, wurde jeweils 1 g des so vorbehandelten Tons mit jeweils 25 ml verschieden konzentrierten, wäßrigen Lösungen von Cysteaminhydrochlorid ( $(\text{HSCH}_2\text{CH}_2\text{-NH}_2\text{HCl})$ -Lösung) umgesetzt. Der pH-Wert dieser Cysteamin-

hydrochloridlösung wurde mit  $\text{SO}_2$ -Gas auf  $\text{pH} = 3,5$  eingestellt, um die Oxidation durch den Luftsauerstoff zu Cystein zu vermeiden. Die Konzentration der Ausgangslösungen sind in Tab. D-2 und Tab. D-3, Spalte 1, 2 angegeben. Nach 24-stündiger Einwirkung wurde zentrifugiert. Die überstehende klare Lösung wurde für die spätere Analyse aufbewahrt. Der Bodenkörper wurde mit  $\text{SO}_2$ -haltigem Wasser chloridfrei gewaschen und anschließend gefriergetrocknet.

Zur Ermittlung der vom Montmorillonit aufgenommenen Cysteaminmenge wurden die Konzentrationen des Cysteammoniums im Bodenkörper und in der überstehenden klaren Lösung einzeln nach Kjeldahl bestimmt. Die Ergebnisse sind in der Tab. D-2, Spalte 7 und 8 und in der Tab. D-3, Spalte 8 und 9 aufgeführt und in Abb. D-1 graphisch dargestellt.

Wie man aus den Ergebnissen ersehen kann, ergeben sich für die Menge des eingelagerten Amins aus der Analyse der Gleichgewichtslösung ca. doppelt so große Werte wie aus der Analyse des Bodenkörpers. Diese Diskrepanz liegt außerhalb der experimentellen Fehlergrenze; sie muß daher eine besondere Ursache haben. Eine naheliegende Deutung dieser Diskrepanz liegt in der Annahme, daß neben der Kationenaustauschreaktion auch eine Einlagerung von freiem Cysteamin erfolgt. Bei der Analyse der Gleichgewichtslösung erfaßt man dann die Summe aus ausgetauschten Cysteammoniumionen und eingelagertem freiem Cysteamin. Bei der Analyse des Bodenkörpers, der vor der Analyse erschöpfend mit  $\text{SO}_2$ -haltigem Wasser ausgewaschen wurde, aus dem also das freie Amin aus dem Schichtzwischenraum entfernt wurde, erfaßt man nur noch die Form von Ammoniumionen gebundene Cysteaminmenge. Das Reaktionsgeschehen läßt sich durch die folgende Reaktionsgleichung beschreiben:

1) die Eintauschreaktion;



Tab. D-2 Analytische Daten aus der Untersuchung der Bodenkörper

| Angebot                                                           |                                                       | Kjeldahlanalyse                               |                                    |                                       |                                                |       |         | 7.<br>mmol NH <sub>3</sub><br>pro 1 g<br>Ton | 8.<br>Gleichge-<br>wichtskonz.<br>der Lösung<br>(mol/l) |
|-------------------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------|-----------------------------------------------|------------------------------------|---------------------------------------|------------------------------------------------|-------|---------|----------------------------------------------|---------------------------------------------------------|
| 1.<br>Konz. (mol/l)<br>u. Vol. (ml)<br>der angebot.<br>Aminlösung | 2.<br>Menge des<br>angebot.<br>Amins in<br>mmol/25 ml | 3.<br>entnommene<br>Menge (mg)<br>Bodenkörper | 4.<br>0,1 n HCl<br>Vorlage<br>(ml) | 5.<br>Verbrauch<br>0,1 n NaOH<br>(ml) | 6.<br>NH <sub>3</sub> -Menge<br>in 3<br>(mmol) |       |         |                                              |                                                         |
| 0,005 25                                                          | 0,125                                                 |                                               |                                    |                                       |                                                |       | 0,00096 |                                              |                                                         |
| 0,01 25                                                           | 0,25                                                  | 310,04                                        | 6,00                               | 5,30                                  | 0,070                                          | 0,226 | 0,01432 |                                              |                                                         |
| 0,03 25                                                           | 0,75                                                  | 326,38                                        | 6,00                               | 4,72                                  | 0,128                                          | 0,392 | 0,04012 |                                              |                                                         |
| 0,06 25                                                           | 1,50                                                  | 497,78                                        | 8,00                               | 5,53                                  | 0,247                                          | 0,497 | 0,07420 |                                              |                                                         |
| 0,1 25                                                            | 2,50                                                  | 359,77                                        | 8,00                               | 5,68                                  | 0,232                                          | 0,645 | 0,26792 |                                              |                                                         |
| 0,3 25                                                            | 7,50                                                  | 372,82                                        | 8,00                               | 5,01                                  | 0,299                                          | 0,802 | 0,46576 |                                              |                                                         |
| 0,5 25                                                            | 12,50                                                 | 251,75                                        | 8,00                               | 5,84                                  | 0,216                                          | 0,856 |         |                                              |                                                         |

Tab. D-3 Analytische Daten aus der Untersuchung der Gleichgewichtslösung

| Angebot                                               |                                           | Kjeldahlanalyse                              |                           |                              |                                     |                                       | 8. eingelag. Menge an Amin (mmol/1 g Montm.) (= 2.-7.) | 9. Gleichgewichts-konz. der Lösung (mol/l) |
|-------------------------------------------------------|-------------------------------------------|----------------------------------------------|---------------------------|------------------------------|-------------------------------------|---------------------------------------|--------------------------------------------------------|--------------------------------------------|
| 1. Konz. u. Vol. der angebot. Aminlösung (mol/l) (ml) | 2. Menge des Angebot. Amins in mmol/25 ml | 3. entnommene Vol. der übersteh. Lösung (ml) | 4. 0,1 n HCl Vorlage (ml) | 5. Verbrauch 0,1 n NaOH (ml) | 6. $\text{NH}_3$ Menge in 3. (mmol) | 7. Gleichgewichts-lösung (mmol/25 ml) |                                                        |                                            |
| 0,005 25                                              | 0,125                                     | 10                                           | 10                        |                              |                                     |                                       |                                                        |                                            |
| 0,01 25                                               | 0,25                                      | 10                                           | 10                        |                              |                                     |                                       |                                                        |                                            |
| 0,03 25                                               | 0,75                                      | 10                                           | 10                        | 9,12                         | 0,088                               | 0,220                                 | 0,530                                                  | 0,0088                                     |
| 0,06 25                                               | 1,50                                      | 10                                           | 10                        | 7,60                         | 0,240                               | 0,600                                 | 0,900                                                  | 0,0240                                     |
| 0,1 25                                                | 2,50                                      | 10                                           | 20                        | 14,76                        | 0,524                               | 1,31                                  | 1,190                                                  | 0,0524                                     |
| 0,3 25                                                | 7,50                                      | 5                                            | 20                        | 8,04                         | 1,196                               | 5,98                                  | 1,520                                                  | 0,2392                                     |
| 0,5 25                                                | 12,50                                     | 5                                            | 30                        | 8,20                         | 2,180                               | 10,90                                 | 1,600                                                  | 0,4360                                     |

eingetauschte

$\text{HSCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_3^+$  (mmol / 1 g-Ton)

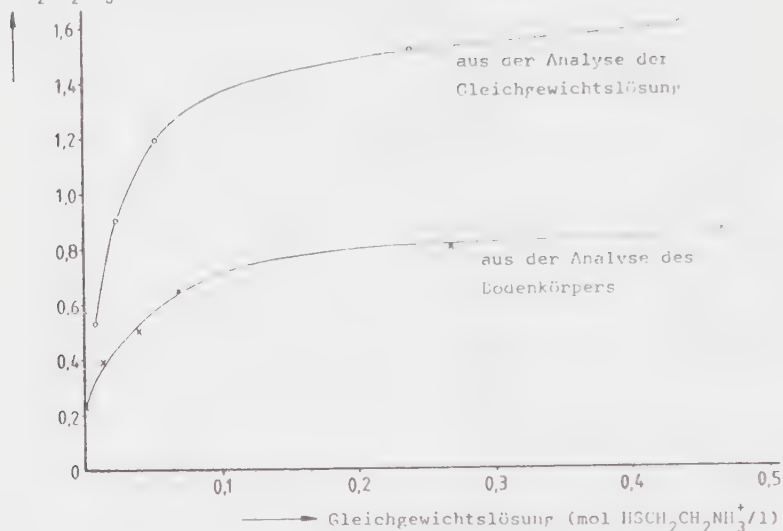
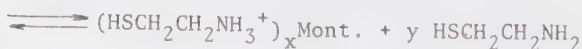


Abb. D-1 Eintausch von  $\text{HSCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_3^+$ -Ionen in Na-Montmorillonit Wyoming (Bei der analytischen Bestimmung des eingetauschten Cysteamins wurde nicht unterschieden zwischen freiem Cysteamin und Cysteammoniumion.)

2) Die Auswaschreaktion;



Da die Waschflüssigkeiten nicht gesammelt wurden, konnte der Beweis für diese Annahme nicht geführt werden.

## 2. Reaktion des Cysteammonium-Montmorillonits mit Übergangsmetallkationen

Um das Verhalten des Cysteammoniumions gegenüber Übergangsmetallkationen zu untersuchen, wurden jeweils 0,5 g zweier Proben aus der vorhergehenden Versuchsreihe (Tab. D-2) mit Kobalt-, Kupfer- und Nickelacetatlösungen umgesetzt. Eine Probe, die im folgenden Text mit "Probe A" bezeichnet wird, enthielt 0,802 mMol Cysteammoniumkation pro 1 g Montmorillonit (Schichtabstand der im Hochvakuum bei 110 °C getrockneten Probe betrug 12,8<sub>1</sub> Å). Die andere Probe, als "Probe B" bezeichnet, enthielt nur 0,392 mMol Cysteammoniumkation pro 1 g Montmorillonit (Schichtabstand der im Hochvakuum bei 110 °C getrockneten Probe: 11,8<sub>7</sub> Å).

Zur Prüfung auf eine Reaktion der SH-Gruppe des eingelagerten Cysteamins mit Metallionen wurde Probe A jeweils mit 25 ml der entsprechenden 0,5 m Acetatlösung versetzt. Die Probe B wurde jeweils mit 25 ml 0,25 m Acetatlösung umgesetzt. Nach 5-tägiger Einwirkung wurde abzentrifugiert, und die Konzentrationen der Übergangsmetallkationen in den überstehenden Lösungen analytisch bestimmt. Dabei wurden Co und Ni komplexometrisch mit Titriplex III titriert; für die Co-Bestimmung wurde eine Xylenolorange-Indikator-Verreibung verwendet; für Ni Murexid. Cu wurde jodometrisch titriert.

Die vom Cysteammonium-Montmorillonit aufgenommene Menge an Metallionen wurde aus der Differenz des Metallgehalts der Ausgangslösung und des Gehalts nach der Gleichgewichtseinstellung berechnet. Der Bodenkörper aus diesen Untersuchungen wurde so lange ausgewaschen, bis das Waschwasser frei an Übergangsmetallionen war und anschließend gefriergetrocknet. Vom getrockneten Bodenkörper wurde der Schichtabstand gemessen. Die einzelnen analytischen Daten sind für Probe A in Tab. D-4, für Probe B in Tab. D-5 zusammengefaßt.

Tab. D-4 Aufnahme von  $M^{2+}$ -Ionen in den Cysteammonium-Montmorillonit  
 (80,2 mMol  $HSCH_2CH_2NH_3^+$ /100 g Montmorillonit)  
 Konzentration der Eintauschlösung 0,02 m; 25 ml Lösung/0,5 g Montmorillonit  
 = Angebot von 1 mMol  $M^{2+}$ /1 g Montmorillonit

| Titration der Gleichgewichtslösung |                                        |                                                                      |                                                                  |                                                         | Vom Montmorillonit gebundene Menge an $M^{2+}$ | Verhältnis $M^{2+}$ : $^-SCH_2CH_2NH_3^+$ im Montmorillonit mequ : mMol | Schichtabstand des HV-getr. Reaktionsprodukts (Å) |
|------------------------------------|----------------------------------------|----------------------------------------------------------------------|------------------------------------------------------------------|---------------------------------------------------------|------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------------|---------------------------------------------------|
| 1. $M^{2+}$                        | 2. Zur Titration vorgelegte Menge (ml) | 3. Verbrauch an 0,01 m Titriplex-III bzw. 0,1 n $S_2O_3^{--}$ Lösung | 4. $M^{2+}$ -Gehalt in der vorgelegten Menge ( $10^{-3}$ gAtome) | 5. $M^{2+}$ -Gehalt in 25 ml Lösung ( $10^{-3}$ gAtome) | 6. $10^{-3}$ gAtome / 0,5 g (= 0,500- (5.))    | 7. $10^{-3}$ gAtome / 1,0 g (= (6.) x 2)                                |                                                   |
| Co                                 | 5<br>5                                 | 7,73<br>7,88                                                         | 0,0773<br>0,0788                                                 | 0,3865<br>0,3940                                        | 0,1135<br>0,1060                               | 0,2270<br>0,2120                                                        | 13,0 <sub>9</sub>                                 |
| Ni                                 | 5                                      | 5,75                                                                 | 0,0575                                                           | 0,2875                                                  | 0,2125                                         | 0,4250                                                                  | 13,0 <sub>9</sub>                                 |
| Cu                                 | 10<br>10                               | 1,63<br>1,62                                                         | 0,0163<br>0,0162                                                 | 0,4075<br>0,4050                                        | 0,0925<br>0,0950                               | 0,1850<br>0,1900                                                        | 12,6 <sub>9</sub>                                 |

Tab. D-5 Aufnahme von  $M^{2+}$ -Ionen in den Cysteammonium-Montmorillonit  
 (39,2 mMol  $HSCH_2CH_2NH_3^+/100$  g Montmorillonit)  
 Konzentration der Eintauchlösung 0,01 m; 25 ml Lösung/0,5 g Montmorillonit  
 = Angebot von 0,5 mMol  $M^{2+}/1$  g Montmorillonit

| 1.<br>$M^{2+}$ | 2.<br>Zur Titration vorgelegte Menge (ml) | Titration der Gleichgewichtslösung                                               |                                                                    |                                                           | Vom Montmorillonit gebundene Menge an $M^{2+}$ | Verhältnis $M^{2+}$ : $-SCH_2CH_2NH_3^+$ im Montmorillonit mequ : mMol | Schichtabstand des HV-getr. Reaktionsprodukts ( $\text{\AA}$ ) |
|----------------|-------------------------------------------|----------------------------------------------------------------------------------|--------------------------------------------------------------------|-----------------------------------------------------------|------------------------------------------------|------------------------------------------------------------------------|----------------------------------------------------------------|
|                |                                           | 3.<br>Verbrauch an 0,01 m Titriplex-III bzw. $0,1 \text{ n } S_2O_3^{--}$ Lösung | 4.<br>$M^{2+}$ -Gehalt in der vorgelegten Menge ( $10^{-3}$ gAtom) | 5.<br>$M^{2+}$ -Gehalt in 25 ml Lösung ( $10^{-3}$ gAtom) | 6.<br>$10^{-3}$ gAtome / 0,5 g (= 0,500 (5.))  |                                                                        |                                                                |
| Co             | 5<br>10                                   | 2,58<br>5,15                                                                     | 0,0258<br>0,0515                                                   | 0,1290<br>0,1288                                          | 0,1210<br>0,1212                               | 1 : 0,810<br>0,2420<br>0,2424                                          | 12,6 <sub>3</sub>                                              |
| Ni             | 5<br>5<br>10                              | 2,22<br>2,16<br>4,22                                                             | 0,0222<br>0,0216<br>0,0422                                         | 0,1110<br>0,1080<br>0,1055                                | 0,1390<br>0,1420<br>0,2890                     | 0,2780<br>0,2840<br>1 : 0,690                                          | 12,36                                                          |
| Cu             | 20                                        | 1,20                                                                             | 0,0120                                                             | 0,1452                                                    | 0,1048                                         | 0,2096<br>1 : 0,938                                                    | 12,0 <sub>3</sub>                                              |

Aus den Tabellen D-4 und D-5 geht hervor, daß erhebliche Mengen von Übergangsmetallkationen gebunden werden. Die Verhältnisse liegen am günstigsten mit  $\text{Ni}^{2+}$ -Ionen.  $\text{Co}^{2+}$  und  $\text{Cu}^{2+}$  werden in geringerem Ausmaß eingebaut. Bei den nur partiell mit  $\text{HSCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_3^+$  belegten Proben werden relativ zur vorhandenen Cysteammionmenge im Zwischenschichtraum größere Mengen an Kationen gebunden. Das Verhältnis Milliäquivalente Kation  $\text{M}^{2+} : ^-\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_3^+$  ist größer als 1 : 1. Hier drängt sich die Vermutung auf, daß die nicht mit Cysteammionionen belegten Kationenaustauschplätze teilweise von den Übergangsmetallionen eingenommen werden.

Um diese Frage zu überprüfen, wurde untersucht inwieweit die gebundenen Übergangsmetallkationen gegen  $\text{Na}^+$ -Kationen ausgetauscht werden können. Dazu wurden die aus der Vorhergehenden Versuchsreihe (Tab. D-4 und D-5) stammenden gefriergetrockneten Bodenkörper mit NaCl-Lösung umgesetzt.

Jeweils 1 g des Bodenkörpers wurde mit 20 ml einer 1 n NaCl-Lösung versetzt und geschüttelt. Nach 24 Stunden wurde die Konzentration des jeweiligen Übergangsmetallkations in der Gleichgewichtslösung bestimmt. Auch hier wurden die Schichtabstände der HV-getrockneten Proben durch Debye-Scherrer-Aufnahmen ermittelt. Die Ergebnisse sind in Tab. D-6 zusammengefaßt.

Es zeigt sich überraschend, daß in allen Fällen erhebliche Mengen der Übergangsmetallionen wieder austauschfähig gebunden sind. Dies bedeutet, daß die entsprechenden Mercaptide im Schichtzwischenraum erheblich weniger stabil sind als etwa die freien Mercaptide. Es könnte allerdings auch sein, daß der Übergangsmetall-Mercaptid-Komplex als löslicher Komplex in Lösung geht. Allerdings würde man in diesem Falle erwarten, daß die Farbe des löslichen Komplexes in der wäßrigen Gleichgewichtslösung auftritt. Eine solche Verfärbung wurde aber nicht beobachtet.

Tab. D-4 Gegen  $\text{Na}^+$ -Ionen aus den  $\text{M}^{2+}$ - $-\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_3^+$ -Montmorilloniten austauschfähige  $\text{Co}^{2+}$  bzw.  $\text{Ni}^{2+}$ -Ionen (1 g Montmorillonit, 20 ml 1 n NaCl-Lösung,  $\text{Co}^{2+}$  bzw.  $\text{Ni}^{2+}$  in der Lösung mit 0,01 m Titriplex III bestimmt)

| Probe                                      | Ausgetauschte Menge an $\text{M}^{2+}$<br>( $10^{-3}$ gAtome/<br>1 g Montm.) | Im Bodenkörper geblieb. Menge an $\text{M}^{2+}$<br>( $10^{-3}$ gAtome/<br>1 g Montm.) | Schichtabstand nach der Behandlung mit 1 n NaCl-Lösung u. Trockn. im HV ( $\text{\AA}$ ) |
|--------------------------------------------|------------------------------------------------------------------------------|----------------------------------------------------------------------------------------|------------------------------------------------------------------------------------------|
| $\text{Co}^{2+}$ -behandelte Probe aus D-4 | 0,1136                                                                       | 0,106                                                                                  | 10,7 <sub>2</sub>                                                                        |
| $\text{Ni}^{2+}$ -behandelte Probe aus D-4 | 0,1152                                                                       | 0,310                                                                                  | 10,7 <sub>2</sub>                                                                        |
| $\text{Co}^{2+}$ -behandelte Probe aus D-5 | 0,1888                                                                       | 0,053                                                                                  | 10,4 <sub>0</sub>                                                                        |
| $\text{Ni}^{2+}$ -behandelte Probe aus D-5 | 0,2180                                                                       | 0,066                                                                                  | 10,1 <sub>1</sub>                                                                        |

Besonders Überraschend sind hier die Ergebnisse der Schichtabstandsmessungen. Bei den mit Übergangsmetallionen behandelten Proben treten nach Trocknung im HV immer Schichtabstände zwischen 12,0 - 13,1  $\text{\AA}$  auf. Das bedeutet, daß der Schichtzwischenraum wegen der eingebauten Lysineammoniumionen nicht völlig kollabieren kann. Nach der Behandlung mit NaCl-Lösungen und HV-Trocknung liegt der Schichtabstand nur noch zwischen 10,1 - 10,7  $\text{\AA}$ . Ein solcher niedriger Abstand kann sich nur einstellen, wenn alle Lysineammoniumionen gegen  $\text{Na}^+$ -Ionen ausgetauscht werden. Dies bedeutet, daß durch diese Versuchsreihe keine Unterscheidung zwischen komplex an die SH-Gruppe gebunde-

ne Metallionen und direkt als austauschfähige Kationen gebundene  $M^{2+}$ -Ionen vorgenommen werden kann.

Diese Ergebnisse lassen sich zu folgenden Feststellungen zusammenfassen:

1. Cysteammoniumionen lassen sich über eine Austauschreaktion in Montmorillonit einführen. Die Eintauschisothermen sind nicht sehr steil. Dies bedeutet, daß diese Ionen im Schichtzwischenraum nicht spezifisch gebunden werden. Bei der analytischen Verfolgung des Eintausches ergeben sich experimentelle Schwierigkeiten, was in der Diskrepanz der Werte aus den Analysen der Gleichgewichtslösungen und der Bodenkörper zum Ausdruck kommt. Die Diskrepanzen liegen in der Größenordnung von 100 %, bezogen auf die kleineren Werte aus dem Bodenkörper. Eine eindeutige Erklärung für diese Diskrepanz kann nicht gegeben werden. Man könnte sich vorstellen, daß trotz der Verwendung von  $SO_2$ -haltigen Lösungen, also reduzierenden Bedingungen, Cysteinderivate, d.h. schwerlösliches Disulfid gebildet wird, das nicht im Schichtzwischenraum eingelagert ist. Die entsprechende Menge von Cysteammoniumionen wäre dann aus der Gleichgewichtslösung verschwunden, im ausgewaschenen Bodenkörper aber unter Umständen nicht festzustellen.
2. Übergangsmetallionen werden zusätzlich zu den Cysteammoniumionen in den Schichtzwischenraum eingebaut. Die Färbung der Präparate ist wenig charakteristisch. Die Analysenwerte lassen keine eindeutige Unterscheidung zu, ob sich nur Metall-Mercaptid bildet oder ob Metallionen teilweise auch Plätze von austauschfähig gebundenen Kationen besetzen.
3. Bei den Rückumtauschversuchen aus einer NaCl-Lösung werden außer den 2-wertigen Übergangsmetallionen auch

Cysteammoniumionen aus dem Schichtzwischenraum verdrängt. Dadurch kann der Schichtabstand nach der HV-Trocknung auf Werte zwischen 10,1 - 10,7 Å kollabieren.

Um das in der Einleitung zu diesem Kapitel gesteckte Ziel zu erreichen, sind noch sehr viele zusätzliche Untersuchungen nötig.

E. Anhänge zu Kapitel B

1.  $d_{(001)}$ -Reflexe von Tetradeanol
2.  $d_{(001)}$ -Reflexe von Octadecanthiol
3. Einlagerung von  $C_nH_{2n+1}SH$  ( $n = 12, 14, 16$ )  
in Bentonit "Panther Greek"
4. Schichtabstände der Tetradeanol-Einlagerungsver-  
bindung unter Wasser bzw. Wasserdampf

1.  $d_{(001)}$ -Reflexe von Tetradeanol

Aus Diffraktometeraufnahmen; Cu  $K\alpha$  ,

vs = very strong, s = strong, m = middle, w = weak

vw = very weak

| 1          | $2\theta$<br>(°)   | $d_{(001)}$<br>(Å) | $d_{(001)}$<br>(Å) | Intensität |
|------------|--------------------|--------------------|--------------------|------------|
| 1          | 2,65               | 33,33 <sub>8</sub> | 33,33 <sub>8</sub> | vs         |
| 2          | 5,32 <sub>5</sub>  | 16,60              | 33,20 <sub>0</sub> | m          |
| 3          | 7,97 <sub>5</sub>  | 11,10              | 33,30 <sub>0</sub> | s          |
| 4          | 10,67 <sub>5</sub> | 8,28               | 33,12 <sub>0</sub> | w          |
| 5          | 13,35              | 6,63 <sub>2</sub>  | 33,16 <sub>0</sub> | m          |
| 6          | 16,05              | 5,52 <sub>2</sub>  | 33,13 <sub>2</sub> | w          |
| Mittelwert |                    |                    | 33,20 <sub>8</sub> |            |

## 2. $d_{(001)}$ -Reflexe von Octadecanthiol

Aus Debye-Scherrer-Aufnahmen; Fe  $K\alpha$  ; vs = very strong  
s = strong, m = middle, w = weak, vw = very weak

| 1          | $2\theta$<br>(°) | $d_{(001)}$<br>(Å) | $d_{(001)}$<br>(Å) | Intensität |
|------------|------------------|--------------------|--------------------|------------|
| 1          | 4,8              | 46,2 <sub>5</sub>  | 46,2 <sub>5</sub>  | vs         |
| 2          | 9,4              | 23,6 <sub>2</sub>  | 47,2 <sub>5</sub>  | m          |
| 3          | 14,3             | 15,5 <sub>3</sub>  | 46,6 <sub>3</sub>  | s          |
| 4          | 19,2             | 11,5 <sub>8</sub>  | 46,3 <sub>0</sub>  | w          |
| 5          | 23,8             | 9,3 <sub>4</sub>   | 46,7 <sub>2</sub>  | m          |
| 6          | 28,7             | 7,7 <sub>6</sub>   | 46,5 <sub>3</sub>  | w          |
| 7          | 33,3             | 6,6 <sub>9</sub>   | 46,8 <sub>3</sub>  | vw         |
| 8          | 38,3             | 5,8 <sub>2</sub>   | 46,5 <sub>8</sub>  | w          |
| Mittelwert |                  |                    | 46,6 <sub>4</sub>  |            |

## 3. Einlagerung von $C_nH_{2n+1}SH$ (n = 12, 14, 16) in Bentonit "Panther Greek"

Die Thioluntersuchungen begannen mit der Einlagerung von Thiolen in den Zn-Bentonit "Panther Greek". Als Ausgangspräparat wurde die Hexanol-Einlagerungsverbindung eingesetzt.

Wie üblich, wurde das äußerlich anhaftende Hexanol vor der Reaktion abgepreßt; Thiol wurde im Überschuß angeboten. Besondere Maßnahmen zum Luftausschluß wurden nicht ergriffen.

Die Schichtabstände in verschiedenen Reaktionsabschnitten (einschließlich Auswaschen) sind in Tab. 1 aufgeführt. Mehrere Werte in einem Feld geben Parallelaufnahmen wieder. Beobachtet werden stets zwei Reflexe.

Tab. 2 enthält Schichtabstände des Zn-Bentonits unter verschiedenen Trocknungsbedingungen usw..

Tab. 2 Schichtabstände von Zn-Bentonit "Panther Greek"

|                                                    | Schicht-<br>abstand<br>(Å) | Bemerkung                                                    |
|----------------------------------------------------|----------------------------|--------------------------------------------------------------|
| Zn-Bentonit bei<br>110 °C getrocknet               | 10,7                       | Ausgangsprodukt für<br>Hexanol-Einlagerungs-<br>verbindungen |
| Zn-Bentonit<br>Hexanol-Einlage-<br>rungsverbindung | 26,4                       | Ausgangsprodukt für<br>Thiol-Einlagerungs-<br>verbindungen   |
| Zn-Bentonit<br>luftgetrocknet                      | 14,8                       |                                                              |
| Zn-Bentonit<br>unter Wasser                        | 18,3                       |                                                              |

Die Aussagen in Tab. 1 lassen sich in folgenden Punkten zusammenfassen:

- 1) Die inneren Reflexe bleiben von links nach rechts im Rahmen der Fehlergrenze gleich. Nach dem Auswaschen mit Chloroform sind sie nicht mehr vorhanden, die äußeren Reflexe bleiben dagegen erhalten. Von oben nach unten nehmen die Schichtabstände der inneren Reflexe um 3 - 4 Å pro 2 C-Atome der Thiolkette zu. Die inneren Reflexe sind fast immer schwächer als die äußeren.



- 2) Die äußeren Reflexe bleiben von oben nach unten im Rahmen der Fehlergrenze gleich. Von links nach rechts nehmen ihre Schichtabstände ab, ausgehend von ca. 17,4 Å über ca. 14,8 Å bis nach ca. 13,2 Å.

Ganz abgesehen von der nicht vorhandenen Integralität besteht also kein Zweifel, daß innerer und äußerer Reflex verschiedenen  $d_{(001)}$ -Serien angehören.

Es lag nahe, die inneren Reflexe mit Oxidationsprodukten des Thiols in Verbindung zu bringen. Zur Prüfung wurden kleine Mengen Thiol mit  $H_2O_2$  bei Raumtemperatur oxidiert und das ausgeschiedene kristalline Disulfid über die Schmelzpunkte und außerdem röntgenographisch charakterisiert; die Aufnahmen (3 - 4 Ordnungen) zeigten sehr gute Integralität.

Tab. 3 gibt Schmelzpunkte und  $d_{(001)}$ -Reflexe im Vergleich mit den Literaturwerten wieder.

Tab. 3 Schmelzpunkte und  $d_{(001)}$ -Reflexe von Disulfiden  
 $C_nH_{2n+1}S-S-H_{2n+1}C_n$  ( $n = 12, 14, 16$ )

| n  | Schmelzpunkte ( $^{\circ}C$ ) |           | $d_{(001)}$ -Reflexe |
|----|-------------------------------|-----------|----------------------|
|    | exp.                          | Lit.      | exp.                 |
| 12 | 34,2                          | 33,5 - 34 | 25,6 <sub>1</sub>    |
| 14 | 45,8                          | 45,5 - 46 | 29,4 <sub>8</sub>    |
| 16 | 53,3                          | 53,5 - 54 | 32,7 <sub>7</sub>    |

Im Vergleich der Tab. 1 und 3 sieht man, daß die inneren Reflexe der Thioleinlagerung einwandfrei auf äußerlich anhaftendes Disulfid zurückgeführt werden können; dementsprechend verschwinden auch diese Reflexe, wenn man mit Chloroform wäscht.

Festzuhalten bleibt, daß die Versuche mit "Panther Greek" die einzigen waren, in denen Disulfidreflexe zwar schwach, aber zweifelsfrei beobachtet wurden. Wahrscheinlich sind bei den übrigen Untersuchungsreihen - sofern sie ohne besondere Schutzmaßnahmen durchgeführt wurden - diese Reflexe der Beobachtung entgangen, weil in ihrer Nähe der starke Reflex einer Einlagerungsverbindung liegt.

Die äußeren Reflexe sind offenbar im Sinne einer Einfach- oder Zweifachschicht flach liegender Thiolketten (oder Alkanolketten) zu interpretieren (s. S. 168); die Schichtabstände um  $13 \text{ \AA}$  nach dem Auswaschen mit Chloroform bereiten der Deutung allerdings die bereits im Hauptteil (s. S. 179) besprochenen Schwierigkeiten. Es ist bemerkenswert, daß der starke Reflex der Hexanol-Einlagerungsverbindung in keiner Aufnahme mehr auftritt (!).

4. Schichtabstände der Tetradecanolverbindung des M-Montmorillonits von Schwaiba ( $M = \text{Li}^+, \text{Na}^+, \text{K}^+, \text{Mg}^{2+}, \text{Ca}^{2+}, \text{Sr}^{2+}, \text{Ba}^{2+}$ ) unter Wasser bzw. unter Wasserdampf

Aus Debye-Scherrer Aufnahmen; Cu  $K\alpha$

| Kation           | Schichtabstände ( $\text{\AA}$ ) der $\text{C}_{14}\text{H}_{29}\text{OH}$ -Phase |                   |                   |
|------------------|-----------------------------------------------------------------------------------|-------------------|-------------------|
|                  | reine Phase                                                                       | unter Wasser      | unter Wasserdampf |
| $\text{Li}^+$    | 49,9 <sub>0</sub>                                                                 | 49,2 <sub>4</sub> | 52,2 <sub>0</sub> |
| $\text{Na}^+$    | 50,4 <sub>0</sub>                                                                 | 50,5 <sub>1</sub> | 52,7 <sub>1</sub> |
| $\text{K}^+$     | 50,3 <sub>6</sub>                                                                 | 51,4 <sub>3</sub> | 52,6 <sub>6</sub> |
| $\text{Mg}^{2+}$ | 50,5 <sub>0</sub>                                                                 | 55,6 <sub>8</sub> | 55,5 <sub>2</sub> |
| $\text{Ca}^{2+}$ | 49,8 <sub>0</sub>                                                                 | 50,9 <sub>2</sub> | 54,6 <sub>8</sub> |
| $\text{Sr}^{2+}$ | 50,8 <sub>0</sub>                                                                 | 51,0 <sub>5</sub> | 54,6 <sub>8</sub> |
| $\text{Ba}^{2+}$ | 50,7 <sub>2</sub>                                                                 | 55,3 <sub>3</sub> | 54,2 <sub>8</sub> |

Literaturverzeichnis

- Achar, B. N. N., Brindley, G. W. and Sharr, I. H. (1966)  
Proc. Int. Clay. Conf. Vol. 1, 67
- Avrami, M. (1939); (1940); (1941);  
J. Chem. Phys. 7, 1103  
ibid 8, 212  
ibid 9, 177
- Beck, L. u. Hägele, P. C. (1976)  
Colloid Polym. Sci. 254, 228
- Becker, H. O. (1970)  
Dissertation, Ruprecht-Karl-Universität Heidelberg
- Bikermann, J. J. (1935)  
Kolloid-Z. 72, 100
- Brindley, G. W. u. Ray, S. (1964)  
Am. Min. 49, 106 - 115
- Brindley, G. W. u. Robertson, K. (1947)  
Trans. Faraday Soc. 428, 198  
Trans. Brit. Ceram. Soc. 46, 49
- Brown, G. (1961)  
The X-ray Identification and Crystal Structures  
of Clay Minerals, Mineralogical Society, London
- Brunner P. (1977)  
Dissertation, Ludwig-Maximilians-Univ. München
- Chapman (1913)  
Philos. Mag. 25, 475
- Derjaguin, B. V. u. Landau, L. D. (1941)  
Acta Physiochim. (UssR) 14, 633  
J. Exp. Theor. Phys. (UssR) 11, 802
- Eitel, W. (1965)  
Silicates Science, Vol. I: Silicate Structures,  
Academic Press, London, New York
- Fitz, S. (1977)  
Dissertation, Ludwig-Maximilians-Univ. München
- Getman, F. H. (1936)  
Rec. Irar. Chim. 55, 231

- Ginstling, A. M. and Brounshstein, B. I. (1950)  
Z. h. Prikl. Khim. 23(12), 1249-59  
J. Appl. Chem. USSR 23(12), 1327-38
- Grim, R. E. (1953); (1962);  
Clay Mineralogy, London (1953)  
Clay Mineralogy, McGraw Hill, London (1962)
- Hall, D. O. , Cammack, R. u. Krishna Rao. K. (1977)  
Chemie in unserer Zeit, 11. Jahrg., Nr. 6
- Hall, D. O. u. Evans, M. C. W. (1969)  
Nature 223, 1342
- Hägele, P. C. u. Pechhold, W. (1970)  
Kolloid- Z.u. Z. Polymere, 241, 977-984
- Hendrick, St. B. u. Jefferson, M. E. (1938)  
Z. Krist. 23, 83b
- Hofmann, U., Fahn, R. u. Weiss, A. (1957)  
Kolloid-Zeitschrift, 151, 97
- Hofmann, U. u. Frenzel, A. (1930)  
Ber. Dtsch. Chem. Ges. 63, 1248
- Hofmann, U., Endell, K. u. Wilm, O. (1933)  
Z. Drist. A86, 340
- Hofmann, U. u. Giese, K. (1939)  
Kolloid-Z. 87, 21
- Hofmann, U. (1964)  
Ber. Dtsch. Keram. Ges. 41, 680-686
- Holt, B., Cutler, I. B. and Wadworth, M. E. (1962)  
J. Amer. Ceramic Soc. 45, 133
- Jasmund, K. (1955)  
Die Silicatischen Tonminerale, 2. Aufl.,  
Vlg. Chemie, Weinheim
- Jensen, L. H. et. al. (1973)  
Soc. Trans., 1, 27
- Kimura, T. (1968)  
Structure and Bonding 5, 1
- Kitchener, J. A. and Pashley R. M. (1979)  
J. Colloid Interface Sci. 71, No. 3, 491-500

- Kuhn, A. (1960)  
Kolloidchemisches Taschenbuch, Leipzig
- Lagaly, G. u. Weiss, A. (1971)  
Kolloid-Z. u. Z. Polymere 248, 968-978
- Lagaly, G. (1971)  
Angew. Chem. 83. Jahrg. Nr. 15
- Lagaly, G. (1976)  
Angew. Chem. 88. Jahrg. Nr. 19
- Lux, H. (1970)  
Praktikum der quantitativen anorg. Analyse,  
J. F. Bergmann München
- Malkin, R. u. Rabinowitz, J. C. (1967)  
Ann. Rev. Biochem. 86, 113
- Mai, G. (1969)  
Dissertation, Ludwig-Maximilians-Univ. München
- Marschall, C. E. (1949)  
Colloid-Chemistry of Silicate Minerals, New York
- Mehlich, A. (1938); (1948);  
Proc. Soil, Sci. America 3, 162 (1938)  
Soil. Sci. 66, 429 (1948)
- Mehra, O. P. u. Jackson, M. L. (1960)  
Clays, Clay Minerals 7. Natl. Conf. Washington  
1958, 317-327
- Van Olphen, H. (1955); (1977);  
Clays, Clay Minerals 4. Natl. Conf. 204-224 (1955)  
An Introduction to Clay Colloid Chemistry,  
2. Aufl., Wiley-Interscience New York (1977)
- Orth, H. (1970)  
Dissertation, Ludwig-Maximilians-Univ. München
- Pechhold, W., Blasenberger, S. u. Woerner, S. (1963)  
Kolloid-Z. u. Z. Polymere 189, 14
- Pechhold, W., Eisele, U. u. Knauss, G. (1964)  
Kolloid-Z. u. Z. Polymere 196, 17
- Pechhold, W., Dollhopf, W. u. Engel, A. (1966)  
Acustica 17, 61

- Pechhold, W. u. Blasenbrey, S. (1967)  
Kolloid-Z. u. Z. Polymere 216/17, 235
- Pechhold, W. (1968)  
Kolloid-Z. u. Z. Polymere 228, 1
- Pechhold, W. u. Blasenbrey, S. (1970)  
Kolloid-Z. u. Z. Polymere 241, 955
- Pfirmann, G., Lagaly, G. u. Weiss, A. (1973)  
Clays, Clay Minerals 21, 239-247
- Roloff, G. u. Weiss, A. (1966)  
Proc. Internat. Clay Conf., 1, 263-275  
Jerusalem, University Press
- Smith, G. F. (1931)  
J. Chem. Soc., 3257
- Stern, O. (1924)  
Z. Elektrochemie 30, 508-516
- Träuble, H. (1971)  
Naturwiss. 48, 277
- Tsibiris, J. C. M. u. Woody, R. D. (1970)  
Coord. Chem. Rev. 5, 417
- Verwey, E. J. W. u. Overbeek, J. Th. G. (1948)  
Theory of the stability of lyophobic Colloids;  
Elsevier, Amsterdam.
- Weiss, A. u. Hofmann, U. (1951)  
Angew. Chem. 63,
- Weiss, A. u. Hofmann, U. (1951)  
Z. Naturforschg. 6b 405
- Weiss, A. (1953)  
Dissertation, Darmstadt
- Weiss, A. (1955)  
Ber. Dtsch. Keram. Ges. 32, 12-17
- Weiss, A. (1958)  
Z. für anorg. u. allg. Chemie 297, 233  
ibid 297, 257-360

- Weiss, A. (1959)  
Z. für anorg. u. allg. Chemie 299, 92-120
- Weiss, A. et. al. (1963)  
Z. anorg. u. allg. Chemie 320, 183
- Weiss, A. (1966)  
Ullmans Encyklopädie der Techn. Chemie
- Weiss, A. (1969)  
Organic Geochemistry, Springer-Verlag, Berlin
- Weiss, A. (1978)  
Prod. Int. Clay Conf. Oslo
- Wells, A. F. (1962)  
3. Edition Structural Inorganic Chemistry

## Lebenslauf

Geb. : 13. 7. 1945 in Andong /Kyoungbuk, Korea  
verheiratet, 2 Kinder

Eltern : Hyoun-Sik Shin und seine Frau Sang-Ok geb.Oh

1951 - 1964 Schulausbildung in Korea

1965 - 1972 Studium am "Department of Ceramic"  
an der Hanyang Universität, Seoul

1969 - 1972 Militärdienst

August 1972 "Bachelor of Engineering"

März 1973 - Weiterstudium an der Hanyang  
Februar 1975 Universität (Graduate School)

September 1973 - "Teaching and ~~Researching~~ Assistant"  
Februar 1975 an der Hanyang Universität

1975 wissenschaftlicher Mitarbeiter  
bei der Firma Crystal Glass Co.,  
Seoul

März 1976 Auf Anregung von Herrn Prof. Dr. Joo  
Studium und Promotion in Deutschland

WS 1976/77 Einschreibung an der Universität  
München als ordentlicher Studierender

Januar 1977 Beginn der Dissertation unter  
Anleitung von Prof. Dr. A. Weiss  
am Institut für Anorg. Chemie der  
Universität München





